

Titre: Génération d'effets non-linéaires de second ordre à haute
Title: température dans les verres de silice

Auteur: Emerson Nérat
Author:

Date: 2003

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Nérat, E. (2003). Génération d'effets non-linéaires de second ordre à haute
Citation: température dans les verres de silice [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/6991/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/6991/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:**
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

GÉNÉRATION D'EFFETS NON-LINÉAIRES DE SECOND ORDRE À HAUTE
TEMPÉRATURE DANS LES VERRES DE SILICE

EMERSON NÉRAT

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)

JANVIER 2003



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-81556-0

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire s'intitule :

GÉNÉRATION D'EFFETS NON-LINÉAIRES DE SECOND ORDRE À HAUTE
TEMPÉRATURE DANS LES VERRES DE SILICE

Présenté par : NÉRAT Emerson

En vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès Sciences Appliquées (M.Sc.A.)

A été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. YELON Arthur, Ph.D., président-rapporteur

M. J. KNYSTAUTAS Émile, Ph.D., membre externe

Mme LACROIX Suzanne, D.Sc., membre et directrice de recherche

M. GODBOUT Nicolas, Ph.D., membre et co-directeur de recherche

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, je voudrais exprimer ma gratitude envers ma directrice de recherche Mme Suzanne Lacroix et mon co-directeur de recherche M. Nicolas Godbout qui m'ont soutenu et encadré tout au long de ce travail de recherche. Leurs conseils, leur soutien m'ont été d'une aide inestimable. Je remercie chaleureusement M. Edward Sacher et tout particulièrement M. Arthur Yelon de m'avoir fait tant bénéficier de leur grande et très précieuse expertise. Tout au long de ce travail, ils m'ont apporté d'importantes suggestions qui m'ont permis d'obtenir certains résultats présentés dans ce document.

Je remercie tout particulièrement M. Emile J. Knystautas qui m'a permis de surmonter un grand nombre de difficultés techniques rencontrées dans la mise au point du montage de poling à haute température. Sa disponibilité, nos nombreuses discussions et ses conseils judicieux m'ont été d'une aide inestimable.

Je remercie très sincèrement les membres du Laboratoire des Fibres optiques de l'École Polytechnique de Montréal dont l'aide fut très appréciée. Les techniciens Bertrand Gauvreau, Gilles Jalbert et Jean-Paul Lévesque dont les idées et suggestions ont contribué significativement à la réalisation des montages. Je remercie Vincent Tréanton sans l'aide et la disponibilité de qui les caractérisations optiques des échantillons par franges de Maker auraient été impossibles. Enfin je tiens à remercier ma famille et mes proches de m'avoir soutenu durant toutes ces années.

RÉSUMÉ

La construction et le développement des grands réseaux de communication optique exigent l'apport de nouveaux composants à base de silice qui pourront permettre de changer rapidement la fréquence d'un signal optique directement dans la fibre optique. La découverte en 1986 de l'auto génération de second harmonique dans les fibres optiques représente l'espoir de pouvoir mettre au point une nouvelle famille de composants actifs comme des mélangeurs de fréquences tout-fibre, des modulateurs à très haute vitesse, des doubleurs de fréquence tout-fibre.

De la grande variété de techniques élaborées pour créer une susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 dans la silice, deux méthodes ont démontré de bons résultats : la polarisation statique ultraviolette ("poling" UV) et la polarisation thermique ("poling" thermique). La valeur maximale du $\chi^{(2)}$ ainsi produit par ces deux méthodes varie de 0,2 pm/V à 5 pm/V. La présence de cette susceptibilité d'ordre 2 dans la silice amorphe induite par poling thermique est bien expliquée par le modèle de charges d'espace qui indique que la migration d'impuretés de type sodium, lithium ou potassium sous forme ionique dans la matrice du verre conduit à la création d'un champ électrique à la face anodique de l'échantillon. Le champ électrique construit interagit avec le $\chi^{(3)}$ du matériau afin de générer le $\chi^{(2)}$ observé. Le $\chi^{(2)}$ maximal pouvant être induit dans la silice est donc limité par le champ électrique de rupture du verre. La couche non-linéaire créée est située sur une épaisseur de 10 à 15 μm de la face anodique de l'échantillon. La migration ionique domine l'orientation dipolaire dans le processus de création des non-linéarités d'ordre 2 par "poling" dans la silice.

Dans le cadre du "poling" thermique, des études de l'évolution du $\chi^{(2)}$ en fonction des paramètres fondamentaux du "poling" tels que la tension de "poling", la température de "poling", le temps de "poling" et le type de verre ont montré qu'il existe une température

optimale autour de 300°C pour la silice. Le signal de second harmonique augmente avec la tension de poling mais reste maximal pour une durée de "poling" comprise entre 15 minutes et 90 minutes. Cependant, la grande majorité des études menées sur l'influence de la température sur la valeur maximale du $\chi^{(2)}$ qui peut être induit dans la silice a été réalisée à des températures maximales de 500°C. Ces mêmes études démontrent qu'au dessus de 350°C, le signal de second harmonique tend vers une valeur nulle alors qu'il est maximal autour de 275°C. Par ailleurs, cette température est connue pour être la température de transformation de l' α -cristobalite en β -cristobalite de la forme cristalline de la silice. Le but de ce mémoire est d'investiguer l'efficacité du "poling" et la dépendance de l'amplitude du signal de second harmonique aux autres températures de transformation structurelle des formes cristallines de la silice soit à 573°C et à 867°C.

Un montage a donc été construit pour "poler" sous vide des échantillons de silice à très haute température (800°C) tout en mesurant le faible courant (typiquement 10^{-12} A) produit par la migration des espèces ioniques présentes dans la matrice du verre. Les techniques de rampes en température et du nettoyage de pics ont été utilisées pour observer et comprendre le comportement du courant de migration ionique lorsque l'échantillon est porté à haute température. Cette étude a permis de mieux comprendre le rapport entre l'injection de porteurs de charges à la cathode ou à l'anode et l'évolution de l'amplitude du signal de second harmonique généré dans l'échantillon. Les résultats démontrent l'existence de 3 zones de température situées respectivement autour de 300°C, 600°C et 700°C où le courant mesuré à la cathode de l'échantillon passe par un minimum. Les deux premières fenêtres de température coïncident avec les températures de transformation allotropique des formes cristallines de la silice autour de 275°C et autour de 573°C. La troisième zone autour de 700°C est associée à une température de modification du module élasto-optique du verre. Ce courant est majoritairement un courant d'injection. La nature des charges injectées n'a toutefois pas pu être déterminée.

Le "poling" dans ces fenêtres de température où l'injection est plus faible se trouve maximisé. Les 13 échantillons polés à haute température dans la deuxième et la troisième fenêtre montrent l'existence d'un signal de second harmonique dont l'amplitude est de plusieurs fois plus élevée que l'amplitude du signal de second harmonique produit par les échantillons polés à 300°C (première fenêtre).

ABSTRACT

Building large optical communications network requires new all fiber components that will permit to change rapidly the frequency of the signal in a device based on silica fibers. The discovery of self induced second harmonic generation in silica has created a great hope of developing very fast all fiber modulators, frequency converters and so on.

Among the techniques that have been discovered to create a large second order non-linearity ($\chi^{(2)}$) in fused silica, ultraviolet poling and thermal poling are the most studied and reproducible. The maximum $\chi^{(2)}$ that can be induced in silica with these techniques is about 0,2 pm/V to 5 pm/V.

Two models have been developed for explaining the creation of the $\chi^{(2)}$ in fused silica. The first which is largely adopted by scientists in this field is the space charge model. With this model, the the maximum $\chi^{(2)}$ that can be induced in the bulk sample of fused silica is 0,6 pm/V. The second model elaborated is the orientation of dipolar moieties in the matrix of the amorphous silica. Space charge model dominates orientation moieties in the process of creation second-order non-linearity in silica during thermal poling. It has been established that the active region of the non-linearity is close to the anodic surface of the sample within 10 μm to 15 μm .

For thermal poling, studies that have been conducted on the behaviour of the $\chi^{(2)}$ as a function of the voltage, the temperature, the poling duration and the type of silica used show that the creation of the second order non-linearity is maximized around 275°C. Most of the research conducted for maximizing the $\chi^{(2)}$ have been done for a maximum temperature of 500°C. Those studies have showed for temperature higher than 350°C the second harmonic signal generated by the sample decreases rapidly and vanishes. The second harmonic signal reaches the maximum amplitude between 275°C and 300°C.

275°C is the allotropic temperature of transformation of α -cristobalite to β -cristobalite in the silica system. Then it is worthwhile questioning about the behaviour of the second harmonic signal close to the other structural transformation temperatures at 573°C and 867°C of fused silica.

Poling of silica samples under vacuum at very high temperature (800°C) and very strong electric fields (10^7 V/m) while measuring very low ionic migration current (10^{-12} A) has been performed. By using the peak cleaning method for the first time in the poling field, good observations have been made. By studying current migration in the sample with this technique, we prove the existence of three temperature regions where the poling process is maximized : 275°C, 600°C and 700°C. The two first temperatures are allotropic transformation temperatures. 700°C is known to be the temperature of relaxation of the elasto-optical modulus of amorphous silica. These three regions represent temperature regions where the injected current at the cathode reaches a minimum.

Thirteen Suprasil silica sample have been poled at high temperature in the second and the third region (close to 600°C and 700°C) then they have been characterized with the Maker fringes techniques. All the sample have shown the presence of a strong second harmonic signal. The amplitude of the second harmonic generated by some sample poled at 700°C is several time higher than the amplitude of the second harmonic signal produced by three samples poled at relatively low temperature (300°C) for the same poling duration and the same poling voltage.

TABLES DES MATIÈRES

Remerciements.....	iv
Résumé.....	v
Abstract	viii
Table des matières	x
Liste des tableaux	xiii
Liste des figures	xiv
Liste des annexes	xvii
Liste des sigles et abréviations	xviii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I :	
HISTORIQUE	3
I. 1 Interaction laser matière dans un milieu non-linéaire sans perte	5
I.2 Méthode d'auto génération de second harmonique.....	7
I.3 Génération d'effets non-linéaires par poling ultraviolet.....	11
I.3 Génération d'effets non-linéaires par implantation d'électrons et de protons.....	13
I.4 Modèle d'orientation dipolaire.....	14
I.5. Génération d'effets non-linéaires par poling thermique.....	16
I.6 Influence des paramètres fondamentaux du poling thermique sur la valeur du $\chi^{(2)}$..	21
I.6.1 Influence de la tension de poling sur la valeur du $\chi^{(2)}$	21
I.6.2 Influence de la température sur la valeur du $\chi^{(2)}$	23

I.6.3 Influence du temps de poling sur la valeur du $\chi^{(2)}$	26
I.6.4 Influence du type de verre.....	28
Conclusion.....	29

CHAPITRE II :

PROPRIÉTÉS DE LA SILICE AMORPHE ET DU QUARTZ.....30

II. 1 Propriétés et structure de la silice amorphe	30
II.1.1 Définition d'un verre	30
II.2 Les quatre familles de silice	33
II.2.1 Silice de type I	33
II.2.2 Silice de type II	33
II.2.3 Silice de type III.....	34
II.2.4 Silice de type IV.....	34
II.3 Structure de la silice amorphe.....	36
II.3 Propriétés et structure du quartz.....	40
II.3.1 Propriétés du quartz.....	42
II.3.2 Structure du quartz	42
II.4 Pourquoi le poling thermique à haute température ?.....	44
Conclusion.....	46

CHAPITRE III :

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES47

III.1 Préparation des échantillons	49
III.1.1 Composition chimiques des verres utilisés dans les expériences	50
III.2 Montage de poling à très haute température	52
III.2.1 Diagramme du montage de poling à haute température.....	52

III.2.2 Technique de polarisation statique ou poling thermique.....	55
III.2.3 Techniques d'étude de la migration ionique dans les échantillons plans	55
III.3. Caractérisation optique par franges de Maker.....	61
Conclusion.....	65
CHAPITRE IV :	
ÉTUDE DE LA CRÉATION DE LA SUSCEPTIBILITÉ NON-LINÉAIRE D'ORDRE 2 À HAUTE TEMPÉRATURE DANS LA SILICE AMORPHE.....	66
IV.1.1 Modèle de migration ionique.....	66
IV.1.2 Modèle à un porteur	75
IV.2 Résultats expérimentaux	76
IV.2.1 Rampes de température.....	78
IV.2.2 Nettoyage de pics	92
IV.2.3 Caractérisation optique par franges de Maker des échantillons polés à haute température	106
Conclusion.....	118
CONCLUSION.....	120
Références.....	123

LISTE DES TABLEAUX

I.1 Amplitude du $\chi^{(2)}$ en fonction du temps de poling	26
II.1 Caractéristiques des quatre types de silice fondue	35
II.2 Distance des atomes dans la structure de base de la silice amorphe	38
II.3 Coefficient des composantes du $\chi^{(2)}$ de l' α -quartz	40
III.1 Composition chimique des échantillons utilisés dans les expériences	50
IV.1 Mesures de charges des rampes en température 1 à 5	83
IV.2. Liste des échantillons polés et paramètres de poling	107

LISTE DES FIGURES

I.1 Principes de poling des fibres optiques.....	10
I.2 Modèle de Kazansky, représentation de la migration ionique dans une lame de silice plane.....	18
I.3 Représentation de la neutralisation d'un échantillon après poling thermique	19
I.4 Évolution du signal de second harmonique en fonction de la tension de poling	22
I.5 Variation du signal de second harmonique en fonction de la température de poling ..	23
I.6 SIMS d'un échantillon de silice polé	25
I.8 Profondeur de la zone de $\chi^{(2)}$ en fonction du temps de poling	27
II.1 Définition d'un verre, diagramme volume température.....	31
II.2 Représentation du réseau de la silice amorphe	36
II.3 Structure de base de la silice amorphe	37
II.4. Courbe d'absorption de la silice amorphe	39
II.5 Les plus importantes phases de la silice à pression atmosphérique.....	41
II.6 Arrangement rhomboédrique de l' α -tridymite	43
II.7. Coefficient de diffusion de l'ion sodium dans la silice amorphe	44
III.1 Photo d'un échantillon de silice amorphe utilisé dans les expériences (500 μ m)	52
III.2 Diagramme du montage de poling à très haute température	53
III.3 Photo du montage modélisé sur Catia.....	54
III.4. Programmation de la polarisation et de la dépolarisation.....	56
III.5 Méthode de nettoyage pics.....	59
III.6. Schéma de principe de la technique de frange de Maker.	61

III.5 Schéma du montage de caractérisation optique par franges de Maker.....	64
IV.1 Modélisation de la distribution des régions chargées dans une lame de silice.....	78
IV.2 Profil des rampes en température	79
IV.3 Courants de polarisation et de dépolarisation à 4 kV	79
IV.4 Courants CPTS et CDTS à basse température.....	80
IV.5 Courant de polarisation en fonction du temps.....	84
IV.6 Courants de dépolarisation des rampes 1 à 5	85
IV.7 Courbes d'Arrhenius et énergie d'activation.....	87
IV.8 Température de l'échantillon pour la méthode de nettoyage de pics.....	93
IV.9 Première fenêtre de poling sur échantillon A	95
IV.10 Deuxième fenêtre de poling sur échantillon B	96
IV.11 Troisième fenêtre de poling sur échantillon A.....	97
IV.12 Mesure de la charge déplacée ou injectée dans l'échantillon.....	98
IV.13 Les deux types de gap utilisés pour le nettoyage de pics avec gap.....	99
IV. 14 Température de l'échantillon pour nettoyage de pics avec gap de 125µm.....	100
IV. 15 Courant mesuré pour le nettoyage de pics avec gap de 125µm	100
IV.16 Température de l'échantillon pour le nettoyage de pics avec gap de 10µm.....	101
IV. 17 Courants mesurés pour le nettoyage de pics avec gap de 10µm.....	101
IV. 18 Courant mesuré en fonction de la température pour le gap de 10µm.....	102
IV.19 Franges de Maker des échantillons polés à basse température.....	108
IV.20 Franges de Maker des échantillons polés à haute température et 4 kV	110
IV.21 Poling dans la 2 ^{ème} fenêtre de température à 590°C à 4 kV, 7 kV et 10 kV	111
IV.22 Poling haute température dans la 3 ^{ème} fenêtre de poling à 700°C à 4 kV, 7kV et 10kV	112

IV.23 Comparaison entre poling court et poling long (20 min. et 20h).....	113
IV.24 Courant de poling mesuré à la cathode des échantillons polés.....	116
IV.25 Charges mesurées lors du poling des échantillons.....	117

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Procédures de nettoyage des surfaces et des électrodes	131
---	-----

LISTE DES ABRÉVIATIONS

SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
BO	Bridging Oxygen
Esurf	Champ électrique de surface
Evol	Champ électrique de volume
CPTS	Courant de polarisation thermo-stimulé
CDTS	Courant de dépolarisation thermo-stimulé
UV	Ultra-violet
Nd :YAG	Laser :«Néodymium doped Yttrium Aluminum Garnet» typiquement à $\lambda=1\ 064\ \text{nm}$.

INTRODUCTION

Le déploiement des grands réseaux de communication optique modernes a eu entre autres comme résultat l'apparition de nouveaux composants de plus en plus performants. Bien que le nombre et la fiabilité des composants optiques ne cessent de croître, les concepteurs des réseaux de communication par fibres optiques attendent toujours la gamme des composants actifs qui permettra de manipuler les fréquences optiques avec la même aisance que les fréquences utilisées dans les télécommunications par câble et radio-fréquence.

En 1986, Österberg et Margulis [1] découvrent par hasard le doublage de fréquence dans les fibres optiques. Cette découverte créa toute une surprise dans la communauté scientifique. La silice étant un matériau amorphe, son tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 ($\chi^{(2)}$) devrait être nul. Cette découverte représente un potentiel technologique immense. En effet, la possibilité de créer des doubleurs de fréquence pour des longueurs d'onde optiques permettrait aussi la mise au point de toute une nouvelle famille de composants actifs à base de silice qui doterait les communications optiques à la fois d'une grande puissance de reconfiguration et une souplesse dans le traitement et l'acheminement des signaux, que l'on retrouve dans les systèmes de communication traditionnels que sont les réseaux de communication par câble et radio-fréquence.

Depuis cette découverte un grand nombre de travaux ont été menés et des avancées remarquables sur le plan expérimental mais surtout théorique ont été réalisées [15]. Parmi les techniques élaborées pour créer une susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 de façon permanente dans la silice, le poling thermique s'est révélé très efficace et très reproductible [22]. Aujourd'hui deux modèles permettent d'expliquer la création de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 responsable de la génération de second harmonique

observé : le modèle d'orientation d'entités dipolaires et le modèle de charges d'espace très largement adopté par la communauté scientifique.

Malheureusement, depuis plus de 15 ans les valeurs maximales de $\chi^{(2)}$ obtenues par les chercheurs restent toujours de l'ordre de 0,2 pm/V. Un seuil de 1 pm/V permettrait d'obtenir un taux d'efficacité suffisant pour envisager un doubleur de fréquence tout-fibre dans lequel un quasi-accord de phase serait réalisé. Ce seuil décisif qui permettra de passer aux applications technologiques, est toujours attendu.

Le modèle de charges d'espace démontre que le $\chi^{(2)}$ maximal pouvant être obtenu en faisant migrer les porteurs de charges dans la matrice de la silice est de 0,6 pm/V. Tout $\chi^{(2)}$ supérieur à cette valeur doit être le résultat de l'orientation d'entités hyperpolarisables présentes dans la matrice de la silice.

L'objectif de ce travail de recherche est d'apporter des nouvelles solutions de "poling" qui permettraient de maximiser le $\chi^{(2)}$. Premièrement, en utilisant la méthode de nettoyage de pics nous démontrons l'existence de zones de températures optimales de "poling" où l'injection de porteurs de charges dans l'échantillon semble être minimisée. Deuxièmement, en polant dans ces fenêtres de température ainsi caractérisées nous prouvons l'existence d'un fort signal de second harmonique dont l'amplitude est plusieurs fois plus élevée que l'amplitude du signal de second harmonique produit à basse température, soit autour de 300°C, avec la même tension appliquée sur le même type d'échantillon de silice.

CHAPITRE I

HISTORIQUE

Introduction

En injectant un faisceau laser de longueur d'onde de 1064 nm modes bloqués et Q-modulé dans une fibre optique unimodale, dopée à l'oxyde germanium, pendant douze heures Österberg et W. Margulis [1] observent la formation d'une onde de second harmonique à 532 nm. Cette découverte étonne la communauté scientifique car la silice étant centro-symétrique le tenseur de susceptibilité diélectrique d'ordre deux responsable de la génération de second harmonique devrait être nul. En créant le premier convertisseur de longueur d'onde tout-fibre, c'est un tout nouveau axe de recherche dans l'optique non-linéaire que ces chercheurs ont tracé.

Tout comme la photosensibilité, cette découverte constitue un potentiel technologique immense. Transformer ce potentiel en réalisations technologiques concrètes a été le but de plusieurs groupes de chercheurs depuis plusieurs années. Malheureusement, malgré une meilleure compréhension du processus de création de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 dans la silice, l'avancée décisive qui permettra de passer aux applications technologiques se fait toujours attendre.

Ce chapitre offre donc aux lecteurs une vision globale des méthodes qui ont été élaborées pour implanter dans la silice amorphe une susceptibilité diélectrique d'ordre 2 non nulle. Des trois techniques présentées, une attention particulière est portée à la polarisation statique thermique que nous appellerons dorénavant «poling» thermique. Le processus de poling consiste à soumettre un diélectrique porté à une certaine température à un champ électrique statique pendant une certaine durée. Par la suite, l'échantillon est ramené à la température ambiante en présence du champ appliqué. Cette méthode permet de polariser le matériau, autrement dit de créer un électret. Ce chapitre est aussi l'occasion de

présenter les résultats ainsi que les modèles théoriques développés pour expliquer les observations expérimentales. Toutefois, afin de mieux saisir l'importance de ces travaux, il est nécessaire de rappeler brièvement quelques notions sur l'interaction d'un faisceau laser avec un milieu sans perte comme la silice.

I. 1 Interaction laser matière dans un milieu non-linéaire sans perte

Lorsqu'une onde monochromatique se propage dans un milieu sans perte, cette dernière polarise le milieu [2]. Quand l'onde est de forte amplitude, la réponse du milieu n'est plus linéaire mais s'exprime par le vecteur de polarisation du milieu que l'on peut écrire de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \vec{P}_{i,stat}(\omega_v) = \epsilon_o \cdot \left[\sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega_m) E_j(\omega_m) + \sum_{jk} \sum_{mn} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_m, \omega_n) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) \right. \\ \left. + \sum_{jkl} \sum_{mno} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_m, \omega_n, \omega_o) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) E_l(\omega_o) + \dots \right] \end{aligned} \quad (I.1)$$

Dans l'expression plus haut, ϵ_o est la permittivité diélectrique du vide. Le premier terme de l'équation (I.1) $\epsilon_o \chi_{ij}^{(1)}(\omega_m) E_j(\omega_m)$ représente la partie linéaire de la réponse du milieu. Cette réponse est proportionnelle à l'amplitude du champ électrique incident et elle se produit à la même fréquence que l'onde incidente.

Le second terme $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_m, \omega_n) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n)$ est responsable des mélanges à trois ondes. Ainsi, la génération de second harmonique qui consiste à associer deux ondes à la fréquence ω pour former une onde à la fréquence 2ω , l'oscillation paramétrique ($\omega_m - \omega_n = \omega_p$, ou $\omega_m + \omega_n = \omega_p$) et l'effet Pockels (variation de l'indice de réfraction du milieu de propagation sous l'action d'un champ électrique) sont tous des phénomènes générés par la présence du tenseur de susceptibilité d'ordre 2.

Enfin le troisième terme $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_m, \omega_n, \omega_o) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) E_l(\omega_o)$ est responsable des mélanges à quatre ondes. Cela inclut la génération de troisième harmonique, le mélange à quatre ondes non dégénérées et l'effet Kerr. La partie imaginaire du tenseur $\chi_{ijkl}^{(3)}$ est responsable des effets Raman et Brillouin.

Le processus de conversion de fréquence est bien connu dans les cristaux qui possèdent dans leur maille élémentaire un moment dipolaire permanent. Ce dernier résulte de la non coïncidence spatiale du barycentre des charges positives et de celui des charges négatives. Cette non coïncidence crée dans la maille élémentaire du cristal un moment dipolaire permanent qui sommé sous le volume du matériau donne une susceptibilité non linéaire d'ordre deux : $\chi^{(2)}$ qui peut être de plusieurs picomètres par Volt.

L'interaction du faisceau incident avec le cristal génère la conversion de fréquence. Tout matériau possédant un centre d'inversion comme les matériaux amorphes ne peut générer d'effets non-linéaires de deuxième ordre. La silice étant centro-symétrique, elle ne peut donc démontrer d'effets non-linéaires de second ordre à l'état naturel.

Jusqu'à maintenant, quatre méthodes permettant la création d'une susceptibilité d'ordre 2 dans la silice amorphe ont été exploitées. La première est la méthode dite d'auto-génération elle est mise en place à partir de la découverte citée plus haut [1]. Deux autres méthodes sont très étudiées. Il s'agit de la polarisation statique du matériau que nous appelons couramment « poling » qui se réalise en utilisant des radiations ultraviolettes ou à chaud. C'est cette dernière méthode dite poling thermique que nous avons utilisée pour le présent travail. Enfin la dernière technique, l'implantation de particules chargées directement dans la matrice n'est plus vraiment à l'étude. Pour chacune des méthodes plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la susceptibilité d'ordre 2 observée. Les paragraphes suivants décrivent certaines de ces méthodes et présentent succinctement les modèles développés pour expliquer les observations expérimentales.

I.2 Méthode d'auto génération de second harmonique

Cette méthode est à l'origine de la découverte du $\chi^{(2)}$ dans la silice amorphe. Dans l'expérience originale, Österberg et Margulis [1] ont injecté dans une fibre optique dont le cœur est dopé à l'oxyde de germanium un faisceau laser Nd:YAG d'une puissance crête de 20 kW, Q-modulé et à modes bloqués pendant quelques heures. Une portion de 5% de la puissance pompe injectée fut convertie en une radiation de second harmonique. Cette technique est souvent qualifiée d'auto génération de second harmonique.

L'hypothèse avancée pour expliquer ce taux de conversion élevé consiste à supposer qu'une susceptibilité non-linéaire de second ordre a été créée dans la matrice de la silice et que les conditions d'accord de phase ont été vérifiées. Cette configuration permet la conversion progressive d'une partie du signal de pompe en signal de second harmonique. Stolen et Tom [3] ont proposé en 1987 un modèle expliquant le processus de conversion du signal de pompe en signal de second harmonique. Selon ce modèle l'onde de pompe à la pulsation ω polarisée linéairement ainsi que l'onde de second harmonique de pulsation 2ω (générée par des effets de second ordre) et polarisée linéairement aussi produisent une polarisation statique P_{stat} dans le matériau. Cette polarisation est parallèle au champ $\vec{E}(\omega)$. L'amplitude de P_{stat} est donnée par :

$$P_{\text{stat}} = \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} (-2\omega + \omega + \omega) \times |E^*(2\omega)E(\omega)E(\omega)| \times \cos(\Delta k \cdot z) \quad (I.2)$$

Où Δk est le désaccord de nombre d'onde entre l'onde doublée et l'onde de pompe. Nous pouvons exprimer le désaccord par :

$$\Delta k = \frac{4\pi}{\lambda} \left| n\left(\frac{\lambda}{2}\right) - n(\lambda) \right| \quad (I.3)$$

avec λ la longueur d'onde de la pompe et n_ω , $n_{2\omega}$ respectivement l'indice de réfraction du milieu pour l'onde de pompe et l'onde du second harmonique généré.

Le champ électrique statique associé à P_{stat} évolue périodiquement en amplitude et en signe le long de l'axe de propagation (Oz) de la fibre avec une périodicité de $\Lambda = \frac{2\pi}{\Delta k}$. Ce champ est défini par l'expression suivante :

$$\vec{E}_{\text{stat}} = \frac{\vec{P}_{\text{stat}}}{\chi^{(1)} \cdot \epsilon_0} \quad (\text{I.4})$$

Dans cette expression, $\chi^{(1)}$ est le tenseur de susceptibilité d'ordre 1 de la silice. L'amplitude du champ \vec{E}_{stat} est estimée à 4V/cm et est fonction des paramètres de l'expérience. De plus selon Stolen et Tom, le faible champ électrique implanté par la polarisation statique permet d'aligner des défauts de nature dipolaires créés par les champs optiques ou préexistants dans la matrice de la fibre. Ces dipôles orientés d'une façon permanente créent à leur tour un champ statique permanent à l'origine du réseau de $\chi^{(2)}$. En prenant la projection du vecteur de polarisation statique sur une direction normale à l'axe (Oz) de la fibre ils finissent par établir une équation de la susceptibilité d'ordre 2 créée dans la fibre par l'expression suivante :

$$\chi^{(2)} = \xi \cdot P_{\text{stat}} \quad (\text{I.5})$$

P_{stat} étant le module de \vec{P}_{stat} et ξ un réel positif. La valeur maximale du taux de conversion observée a été évaluée à 5%. Il est le résultat du quasi-accord de phase entre l'onde doublée et l'onde de pompe sur des longueurs de couplages de plusieurs centimètres et pour une aire effective égale à l'aire du cœur de la fibre.

Le bon critère de comparaison entre les différentes techniques de génération de second harmonique dans la silice doit être la valeur du coefficient de susceptibilité d'ordre 2 induit dans la matrice amorphe. Jusqu'ici, il a été démontré que cette technique était limitée à une valeur $\chi^{(2)} \approx 10^{-3}$ pm/V. Une valeur relativement faible comparée à celles induites par les autres méthodes que nous verrons plus loin.

Les techniques de poling externe

Les premiers modèles construits pour expliquer la création de la susceptibilité non-linéaire font toujours appel à deux mécanismes de base. Ils sont soit fondés sur une séparation de charges d'espace responsable de la création d'un champ électrique statique, soit fondés sur l'orientation d'entités dipolaires permanentes préexistant ou créées au sein de la matrice vitreuse.

L'idée est donc très vite venue d'augmenter l'amplitude du $\chi^{(2)}$ en favorisant le processus de séparation de charges d'espaces ou encore en augmentant le processus d'orientation d'entités dipolaires. Deux techniques de génération de second harmonique ont ainsi vu le jour. Le poling ultraviolet et le poling thermique. Nous allons voir successivement chacune de ces méthodes dans les paragraphes suivants.

Les premières expériences de poling ultraviolet ont été réalisées directement dans des fibres. « Poler » des fibres optiques c'est-à-dire réaliser un électret nécessite une configuration expérimentale différente de celle adoptée dans les travaux présentés plus loin. Les faibles dimensions géométriques de la fibre, la présence de la gaine et la nécessité d'implanter la susceptibilité diélectrique de second ordre dans le cœur de la fibre pour augmenter la longueur d'interaction du faisceau de pompe avec le milieu non-linéaire exigent le design de fibres spéciales ou polies et des précautions expérimentales très sévères.

Pour répondre à ces exigences, des fibres à trous ou ayant une section en forme de D sont utilisées. La configuration expérimentale pour le poling UV et le poling thermique des fibres optiques est rassemblée et schématisée sur la figure I.1.

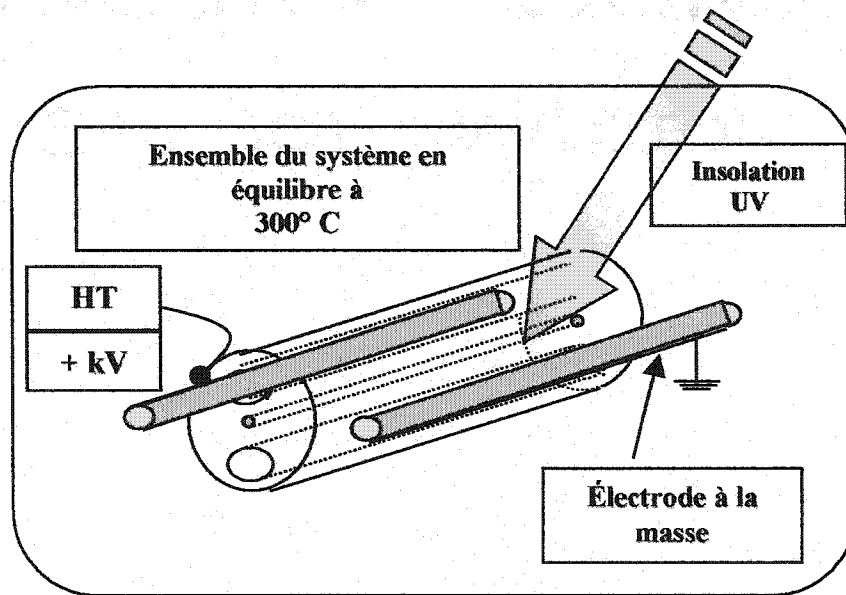


Figure I.1. Principes de poling des fibres optiques. Les deux techniques les plus étudiées : poling UV et poling thermique.

La fibre est irradiée par un faisceau UV soit sur toute la zone d'intérêt soit périodiquement pour la réalisation de quasi accord de phase (QPM) pendant l'application d'une tension de plusieurs kiloVolts sur le cœur de la fibre. Une autre méthode consiste à chauffer la fibre alors que la différence de potentiel est appliquée sur les électrodes insérées dans les trous de la fibre.

I.3 Génération d'effets non linéaires par poling ultraviolet

Bergot et al. [5] furent les premiers à réaliser le poling UV dans des fibres. Ils ont aussi démontré que la température de l'échantillon ne s'élevait guère de plus de 68°C lors du poling UV. Les liaisons Si-O ainsi que les liaisons pendantes d'oxygène sont peu influençables à cette température même en présence du champ élevé appliqué [6]. De plus, l'énergie thermique disponible dans le milieu à cette température est bien trop faible pour activer la migration des espèces ioniques. Or ces ions sont connus pour être les principaux porteurs de charges dans la silice [7], [8]. Puisqu'ils doivent être considérés immobiles ils ne peuvent participer à la création de la susceptibilité non-linéaire observée. Les mécanismes qui interviennent dans la polarisation ultraviolette sont donc a priori différents de ceux impliqués dans le poling thermique.

Les modèles élaborés sont fondés sur le fait que l'insolation aux radiations ultraviolettes a pour résultat d'augmenter la concentration des défauts ponctuels susceptibles d'être orientés par un champ électrique. Des études spectroscopiques Nishii [9], Tsai [10], Hosono [11] ont démontré que les radiations ultraviolettes permettent effectivement d'augmenter significativement le nombre de défauts paramagnétiques photo-induits que sont entre autres les centres GeE' et GeC.

Takahashi et al. [12] ont démontré l'existence d'une corrélation entre l'évolution de la concentration des centres GeE' photo-induits par l'insolation à la longueur d'onde de 193nm en présence d'un champ électrique et la création de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 générée dans les fibres. Des études complémentaires menées par Cordier [13] et Poumellec [14] ont aussi révélé l'existence d'une corrélation entre les phénomènes de photosensibilité comme la variation de l'indice de réfraction de la silice lorsque cette dernière est soumise à un rayonnement ultraviolet et la susceptibilité d'ordre 2 créée par le poling ultraviolet.

Les valeurs maximales du $\chi^{(2)}$ obtenues par la méthode de poling UV se situent entre 1pm/V et 1,2 pm/V. Toutefois des divergences très importantes sur les valeurs rapportées existent. Certains groupes trouvent des valeurs de $\chi^{(2)}$ de l'ordre de 0,2 pm/V à 0,4pm/V. Une bonne discussion des modèles et les travaux expérimentaux effectués sur le poling UV se trouve dans la référence [15]. Le lecteur y trouvera de plus amples informations.

Les difficultés expérimentales rencontrées pour reproduire les résultats mais aussi les difficultés dans l'élaboration d'un modèle satisfaisant pour le poling UV ont conduit peu à peu les chercheurs à s'intéresser d'avantage au poling thermique, plus reproductible.

I.3 Génération d'effets non-linéaires par implantation d'électrons et de protons

Puisque l'origine du $\chi^{(2)}$ semble provenir d'une séparation de charges d'espaces, certains chercheurs ont jugé utile d'implanter directement des particules chargées dans une région bien définie de l'échantillon afin d'induire un champ électrique net permanent dans la matrice de la silice. L'implantation d'électrons a été réalisée par Kazansky [16] dès 1993 dans une lame de silice fortement dopée au plomb et l'implantation de protons par Henry [17] en 1996. Caractérisé par la méthode des franges de Maker un $\chi^{(2)}$ de 0,7 pm/V a été rapporté par ces deux auteurs.

Cependant, si on en juge par le nombre d'articles publiés cette méthode de création du $\chi^{(2)}$ dans la silice semble être quasiment abandonnée.

I.4 Modèle d'orientation dipolaire

Le modèle de charge d'espace que nous allons voir plus loin indique que le $\chi^{(2)}$ est le résultat de l'interaction d'un champ électrique permanent créé par la polarisation statique avec le $\chi^{(3)}$ intrinsèque de la silice selon la relation :

$$\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)} \times E_{\text{stat}} \quad (\text{I.6})$$

En considérant que le champ électrique maximal qui peut être implanté dans la silice pure est limité par le champ de rupture diélectrique évalué à 10^9 V/m et sachant que l'amplitude maximale des éléments du tenseur $\chi^{(3)}$ est de 2.10^{-22} m²/V² pour le verre, on déduit alors que le $\chi^{(2)}$ maximal pouvant être implanté dans la silice est : $\chi^{(2)} = 0,6$ pm/V. Tout $\chi^{(2)}$ supérieur à cette valeur doit donc être attribuable à un autre processus physique.

Mukherjee et al. [18] en 1994 ont proposé un modèle qui apporte un point de vue plus complet des mécanismes impliqués. Ce modèle plus élaboré que celui proposé par Le Calvez et al. [7] tient compte à la fois du champ permanent créé par la redistribution ionique et de l'orientation des liaisons dans la matrice de la silice en particulier les liaisons Si-O sous l'action du champ \vec{E}_{stat} . Dans le modèle de Mukherjee la couche non-linéaire active est située proche de la face anodique. L'orientation des entités dipolaires se produit majoritairement dans la couche active. La susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 est exprimée par l'expression suivante :

$$\chi^{(2)} \approx 3\chi^{(3)} \times E_{\text{stat}} + \frac{N\mu_d\beta}{5k_B T} \times E_{\text{stat}} \quad (\text{I.7})$$

N est le nombre de liaisons impliquées dans la création de la susceptibilité non-linéaire dans le volume de l'échantillon, μ_d est le moment dipolaire des liaisons orientées et β un

paramètre déduit des composantes du tenseur d'hyperpolarisabilité moléculaire statique d'ordre 2 calculé dans le référentiel de la molécule. T et k_B sont respectivement la température absolue et la constante de Boltzmann.

Le modèle de séparation de charges ne contredit pas le modèle d'orientation dipolaire de Mukerjee. Un grand nombre des articles trouvés dans la littérature plaident pour le modèle de migration de charges tout en admettant la possibilité qu'une orientation dipolaire puisse participer à la création du $\chi^{(2)}$.

I.5. Génération d'effets non-linéaires par poling thermique

Myers et al. [19] furent les premiers à induire une susceptibilité d'ordre 2 dans de la silice amorphe par poling thermique. Ils ont aussi été les premiers à utiliser des lames de silice pure pour étudier le phénomène. En outre ils ont proposé un modèle de migration d'espèces ioniques qui décrit assez bien leurs observations.

Le protocole expérimental standard utilisé pour réaliser le poling thermique est assez simple. Il consiste à amener l'échantillon (une lame de silice très pure d'épaisseur moyenne de 1000 μm) à une température généralement comprise entre 200°C et 350°C puis à le soumettre à une tension électrique élevée (1 kV à 50 kV) pendant une durée variant entre 5 et 90 minutes. Le temps de poling écoulé tout en maintenant le champ électrique appliqué la température de l'ensemble est abaissée à la température ambiante. Le groupe de Myers a ainsi démontré l'existence d'une couche de susceptibilité d'ordre 2 permanente située à la surface de l'échantillon du côté anodique.

Plusieurs méthodes permettent de caractériser la couche du $\chi^{(2)}$ à la surface de l'échantillon. La première et la plus répandue consiste à injecter un faisceau laser de pompe à la surface de l'échantillon et à faire varier la différence du nombre d'onde entre l'onde de pompe et l'onde de second harmonique générée soit Δk . Ceci est obtenu en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau de pompe sur l'échantillon et à enregistrer l'amplitude du signal de second harmonique. C'est la technique des franges de Maker. Cette technique a permis de démontrer que la couche active est située sur une épaisseur de 3 à 15 μm du côté anodique.

L'ordre de grandeur de la profondeur de la zone non-linéaire a été aussi confirmé par une attaque chimique de l'échantillon avec de l'acide fluorhydrique (HF) du côté anodique. L'intensité du signal du second harmonique est enregistrée en fonction de l'épaisseur de

la couche de silice enlevée par l'acide. Après enlèvement d'une épaisseur approximativement de 3 à 15 μm l'intensité du signal de second harmonique est presque nulle. Le coefficient $\chi^{(2)}$ dans les verres de commerce comme l'InfrasilTM et le SuprasilTM (marque de commerce de la compagnie Heraeus Amersil) est estimé à typiquement entre 0,02 pm/V et 2 pm/V. Certaines équipes de recherche comme Nasu et al. [20] ont aussi démontré la nécessité de prendre en considération la contribution des groupements OH dans la création de la susceptibilité non-linéaire.

Se fondant sur les travaux de Proctor [21] publiés en 1956, Kazansky et al. [22] proposent un modèle microscopique simplifié afin d'expliquer la localisation spatiale très marquée du $\chi^{(2)}$. Il est communément admis [8] et [23] que les cations sodium Na^+ , potassium K^+ lithium Li^+ ainsi que les protons H^+ sont les principaux porteurs de charges dans la silice. Lorsqu'ils disposent d'une énergie proche de leur énergie d'activation ils migrent sous l'action d'un champ électrique. Kazansky suppose donc qu'une fois la température est suffisamment élevée les espèces ioniques chargées positivement et ayant atteint leur énergie d'activation migrent de l'anode vers la cathode sous l'action du champ électrique appliqué. Il résulte de cette migration qu'une couche chargée négativement est laissée dans la région proche de l'anode d'où les ions se sont déplacés.

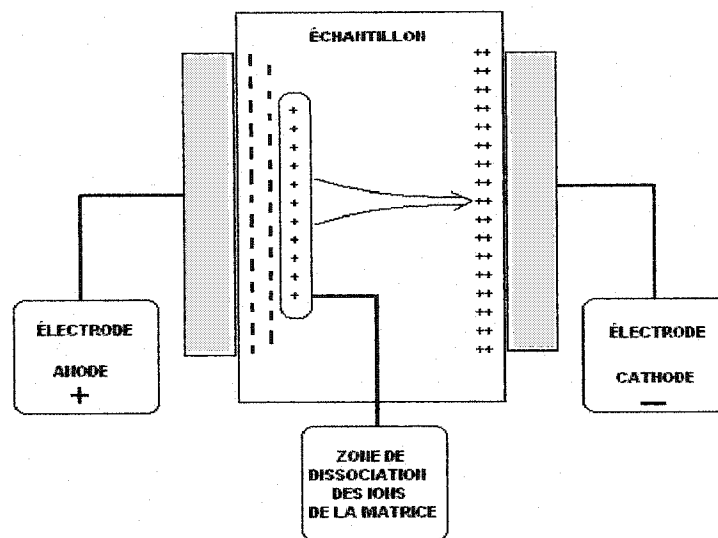


Figure I.2. Modèle de Kazansky, représentation de la migration ionique dans une lame de silice plane lors du poling thermique.

Cette séparation spatiale des charges positives et négatives dans la matrice du verre représentée sur la figure I.2 conduit à un écrantage progressif du champ électrique externe appliqué à mesure que la zone chargée négativement se dépeuple. Une fois que l'écrantage est total, un régime stationnaire est atteint qui fait en sorte que le processus de migration cesse peu à peu. Ainsi l'épaisseur de la couche chargée négativement reste limitée à quelques micromètres typiquement environ 10 μm . Une fois l'échantillon est ramené à la température ambiante les électrodes pressées contre l'échantillon sont enlevées. La surface en contact avec l'anode qui est fortement chargée négativement interagit avec les ions de l'atmosphère afin de ramener la différence de potentiel électrique à 0. Une couche d'ions chargés positivement se forme alors à la surface anodique de l'échantillon. À la cathode, des ions ou des électrons neutralisent l'empilement des cations. La situation est représentée sur la figure I.3 par deux groupes de charges en rouge à l'anode et en bleu à la cathode.

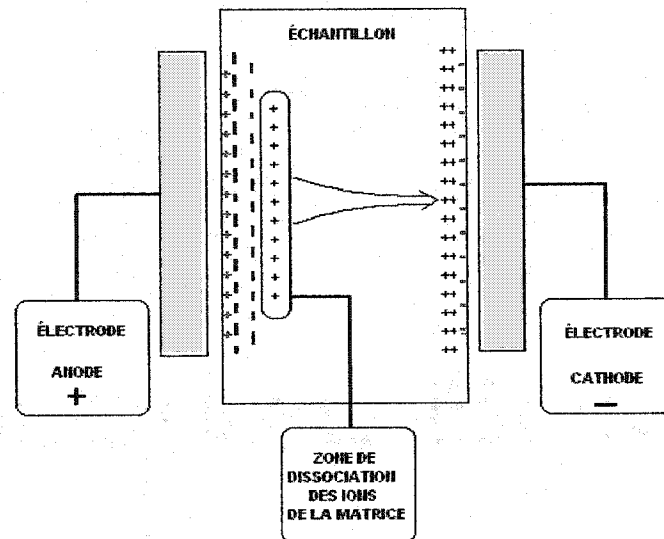


Figure I.3 Représentation de la neutralisation de l'échantillon par les charges contenues dans l'atmosphère, après le poling.

Le modèle de Kazansky est qualitatif. Il ne donne aucune indication sur la quantification de la dynamique des processus impliqués dans la création de la zone non-linéaire dans l'échantillon.

Le Calvez et al. [24] en se fondant sur le modèle de conduction ionique proposé par Von Hippel et al. [25] affinent le modèle de migration ionique. Ce dernier permet de calculer à chaque instant et en tout point de l'échantillon la distribution de la concentration des porteurs de charges et du champ électrique instauré. Ils démontrent ainsi par calcul que la couche chargée négativement et d'épaisseur de quelques microns est bien située sur la face en contact avec l'anode. Une autre couche à la cathode chargée positivement est le siège d'une forte concentration d'ions Na^+ ayant migré lors de l'application du champ électrique externe.

Ce modèle démontre aussi que dans la mesure où il n'y pas d'injection de charges au niveau des électrodes l'état stationnaire de l'échantillon n'est pas une fonction de la température. Cette dernière permet seulement d'augmenter la cinétique de la réaction. Un champ électrique perpendiculaire aux faces de l'échantillon persiste après le retrait des électrodes.

Les modèles que nous avons vu proposent comme origine du $\chi^{(2)}$ l'interaction du champ électrique créé par la migration ionique et le $\chi^{(3)}$ intrinsèque au matériau suivant la relation :

$$\chi^{(2)} = 3 * E_{int} \chi^{(3)} \quad (I.8)$$

avec E_{int} le champ électrique interne créé dans la couche de déplétion. Il est important de se questionner sur les paramètres majeurs qui interviennent dans la création du champ électrique permanent E_{int} dans l'échantillon. La section suivante présente ces paramètres.

I.6 L'influence des paramètres fondamentaux du poling thermique sur la valeur du $\chi^{(2)}$

De nombreux paramètres influencent significativement les résultats et l'efficacité du poling thermique. Mais les plus cités dans la littérature et les plus étudiés sont : la tension, la température, le temps de poling et le type de verre. Ce sont les paramètres majeurs du poling thermique.

Toutefois, d'autres paramètres jugés secondaires par certains, s'avèrent à mon sens tout aussi importants. Le type d'électrodes utilisées, la propreté de l'interface électrodes échantillon, la qualité des contacts entre l'échantillon et l'anode, l'environnement dans lequel le poling est réalisé (dans l'air, sous vide, environnement contrôlé ou non) sont des paramètres extrêmement importants pour le poling des échantillons plans. Plus loin dans le texte nous reviendrons sur la nécessité de bien contrôler ces paramètres afin de produire des résultats reproductibles.

I.6.1 L'influence de la tension de poling sur la valeur du $\chi^{(2)}$

La figure I.5 donne l'évolution du signal de second harmonique généré en fonction de la tension appliquée. Elle est tirée des travaux de Myers [19]. Deux groupes d'échantillons ont été utilisés pour produire l'expérience. Un groupe d'échantillons de 1,6 mm d'épaisseur et de 2,5 cm² de surface de silice fondue (type II) (voir section II.2.2) a été utilisé pour des tensions inférieures à 5 kV. Un autre groupe d'échantillons toujours de même nature et de même épaisseur, mais de surface 5 cm² est utilisé pour des tensions plus élevées afin de réduire le risque de claquage.

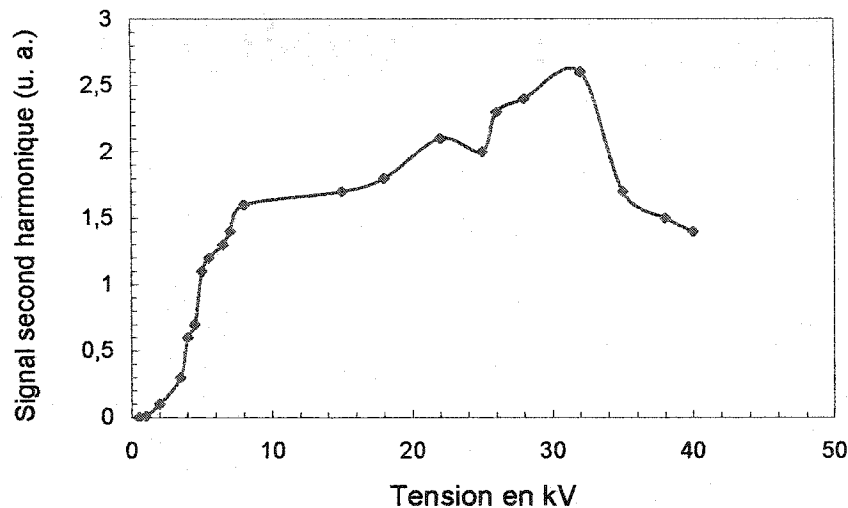


Figure I.4. Évolution du signal de second harmonique en fonction de la tension de poling. Courbe tirée de la référence[19].

De plus, les échantillons ont été polés à deux températures et à deux durées de poling : 250°C pendant 10 min pour des tensions inférieures à 5 kV et 275°C pendant 20 min pour des tensions supérieures à 5 kV. Pour les tensions supérieures à 15 kV, le poling a été effectué dans un bain d'huile de silicone pour réduire le risque de claquage. Le signal de second harmonique a été mesuré par la méthode des franges de Maker. L'évolution du signal de second harmonique ne peut cependant pas être interprétée comme étant une augmentation directe du $\chi^{(2)}$ induit dans l'échantillon. Une analyse plus fine est impérative si on désire connaître l'amplitude du $\chi^{(2)}$ induit dans l'échantillon.

Selon le modèle de charges d'espace l'augmentation de la tension a pour effet dans un premier temps de faire migrer les porteurs de charges vers la cathode. Mais rapidement le champ créé dans la zone de déplétion à la face anodique écrante le champ externe. L'augmentation de la tension a pour conséquence d'augmenter l'épaisseur de la zone où règne le champ implanté comme nous le verrons plus loin à la section I du chapitre IV.

I.6.2 Influence de la température sur la valeur du $\chi^{(2)}$

Tout comme la tension la température est un paramètre fondamental du poling. De nombreuses études ont été effectuées afin de déterminer les températures optimales de poling dans différents types de verre de silice. Pour la silice fondue les résultats démontrent que la température optimale se situe autour de 275°C et 300°C. Le graphique reconstruit et présenté plus bas est représentatif de l'ensemble des travaux publiés sur la température de poling.

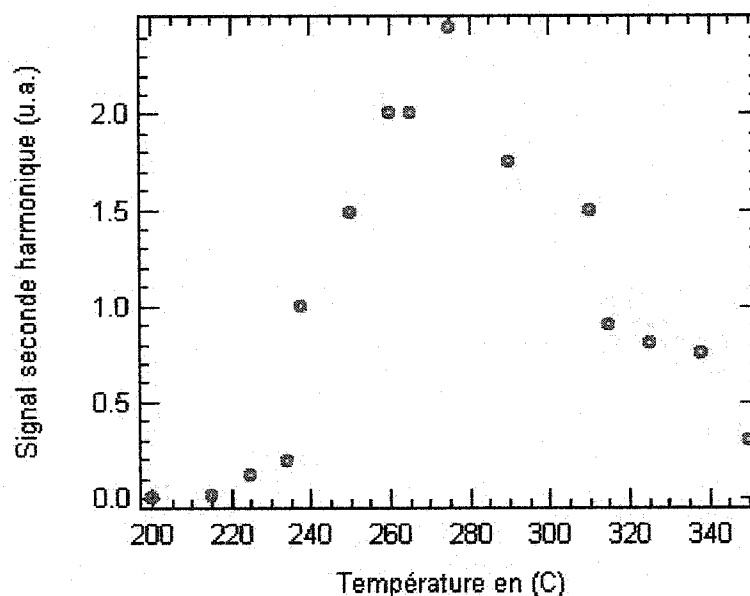


Figure I.5. Variation du signal de second harmonique en fonction de la température de poling. La tension de poling est de 4 kV, la durée de poling de 15 min. Le signal de second harmonique a été mesuré par la méthode des franges de Maker. Les échantillons sont du grade 7940 de la compagnie Corning. Courbe tirée de la référence[19].

Ces travaux démontrent qu'en dessous de 200°C, aucune zone de non-linéarité observable ne peut être induite pour les paramètres expérimentaux cités plus haut. De la même manière au-dessus de 320°C, la courbe montre que le signal de second harmonique

harmonique généré diminue graduellement. Le signal de second harmonique est maximal entre 260°C et 300°C.

Le seuil inférieur de 200°C peut être en partie expliqué par la nature du processus impliqué. Si on se place dans le modèle de migration de charges, les porteurs de charges que sont les ions alcalins sont peu mobiles en dessous de 200°C car leur énergie d'activation est encore supérieure à l'énergie apportée par l'agitation thermique. L'accroissement de la température permet d'amener progressivement les ions à leur énergie d'activation. Ces derniers finissent par migrer vers la cathode sous l'action de la force de transport apportée par la tension. Il résulte de cette migration l'apparition du champ électrique intense dans la zone déplétée qui se sature à environ 320°C.

De l'ensemble des explications proposées pour expliquer la diminution du signal après 320°C, aucune n'a encore reçu une preuve expérimentale directe ou indirecte. Parmi les hypothèses avancées pour expliquer ce comportement, deux sont particulièrement intéressantes. La première hypothèse suppose qu'un ou deux autres porteurs de charges ayant une énergie d'activation plus élevée se mettent à migrer créant une certaine distribution particulière du champ électrique dans l'échantillon. Cette distribution fait chuter le signal de second harmonique.

La deuxième hypothèse fait appel à un mécanisme d'injection d'une espèce ionique ou électronique. L'injection dans la zone active anodique fait chuter le champ interne instauré par la migration des porteurs. Le résultat net est là aussi une diminution du signal de second harmonique généré. Les travaux de Brueck [26] et plus récemment de Godbout [27] démontrent que contrairement au mécanisme de migration à un porteur avancé par Le Calvez [7] un mécanisme plus complexe impliquant plusieurs porteurs semble s'activer à haute température mais également à basse température.

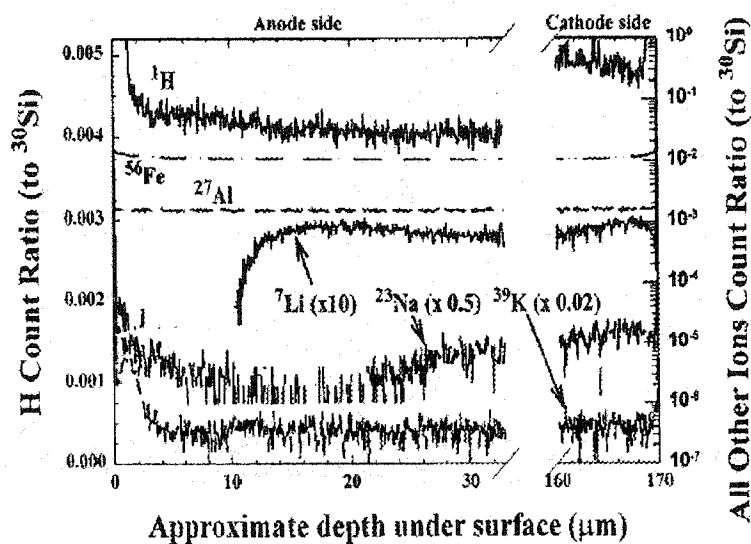


Figure I.6. SIMS d'un échantillon de silice TO8TM de la compagnie Heraeus Amersil. L'échantillon a été polé dans l'air à 275 °C à 4 kV pendant 15 minutes. Ce graphique est tiré de la référence[28]. Il démontre une déplétion du Na⁺ du Li⁺ ainsi qu'une injection de H⁺ et de K⁺ à l'anode. La distribution ionique est presque inchangée à la cathode.

Des analyses SIMS (Secondary Ions Mass Spectroscopy) dont les résultats sont sur la figure I.6 effectuées sur des échantillons de silice polés prouvent la participation de plusieurs porteurs dans le mécanisme de création d'une susceptibilité d'ordre 2 dans la silice. La figure I.6 démontre aussi une bonne concordance de la description proposée par le modèle de migration de charges au front de déplétion réel créé dans l'échantillon.

I.6.3 Influence du temps de poling sur la valeur du $\chi^{(2)}$

Le tableau I.1 illustre la dépendance de l'amplitude du signal généré avec le temps de poling. Il suggère que le temps optimal de poling se situe autour de 270 minutes pour les paramètres de l'expérience. D'autres mesures effectuées dans les mêmes conditions expérimentales dans le SuprasilTM par d'autres groupes suggèrent des temps optimaux différents. Les raisons de ces divergences ne sont pas bien comprises. Mais il est probable qu'en dépit de l'utilisation des mêmes protocoles expérimentaux, d'autres paramètres comme les électrodes, le milieu dans lequel le poling est réalisé (dans le vide ou dans l'air) l'état des surfaces électrodes-échantillon, la méthode et les techniques de polissage du verre, ainsi que le type de montage contribuent d'une manière inconnue mais significative à produire une divergence des résultats.

Temps de poling en minutes	Amplitude du signal second harmonique (u.a.)
15	0,45
150	0,7
270	1,0
780	0,95
1500	0,6
5236	0,4

Tableau I.1. Amplitude du $\chi^{(2)}$ en fonction du temps de poling, (référence [19]).
L'échantillon est du Corning grade 7940 et a été polé dans l'air. La température et la tension de poling sont respectivement de 275 °C et de 4 kV. Le signal de second harmonique a été mesuré par la méthode des franges de Maker.

Les simulations de Godbout [27] démontrent qu'une augmentation du temps de poling entraîne un accroissement de la profondeur de la zone de $\chi^{(2)}$ jusqu'à un maximum de profondeur dicté par le champ électrique instauré à la face anodique de l'échantillon. Il faut noter que l'amplitude du champ construit dans l'échantillon ne peut être supérieur aux champ de claquage de la silice. Ces travaux concordent avec les résultats expérimentaux de Brueck [28] qui démontrent la dépendance de la largeur de la zone de déplétion avec la durée du poling. La figure I.7 est tirée de ces travaux.

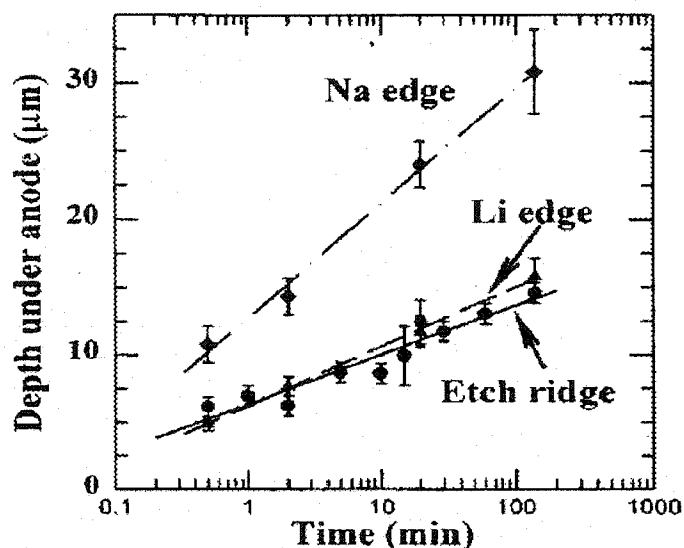


Figure I.7. Profondeur de la zone du $\chi^{(2)}$ en fonction du temps de poling.

Les échantillons sont du grade TO8TM de la compagnie Heraeus Amersil. Ils ont été polés dans l'air à 275°C à 4,3 kV. Ce graphique est tiré de la référence [28]. La détermination du front de déplétion a été effectuée par attaque chimique (acide HF).

I.6.4 Influence du type de verre

L'amplitude des signaux de second harmonique généré dans les échantillons polés thermiquement dépend fortement du type de verre. Ainsi, l'amplitude du signal produit par des échantillons d'InfrasilTM est environ deux fois plus élevée que celle générée par les échantillons de SuprasilTM polés dans les mêmes conditions expérimentales. Bien que les échantillons d'InfrasilTM comportent une concentration plus élevée d'impuretés cela n'explique pas entièrement cette différence.

Comme nous le verrons plus loin, l'amplitude du signal de second harmonique est fonction du champ électrique instauré dans l'échantillon lors de la migration ionique. Or ce champ est fonction de la concentration d'impuretés présentes dans la matrice de la silice. L'InfrasilTM et le SuprasilTM sont des verres qui diffèrent par la méthode de fabrication (voir chapitre II). Bien comprendre les propriétés des verres utilisés en poling est donc important pour mieux saisir la formation de la susceptibilité de deuxième ordre.

Conclusion

La recherche pour induire des propriétés non-linéaires dans la silice au regard de ce qui vient d'être vu apparaît complexe et difficile. La divergence des résultats et la nature des mécanismes impliqués dans la création de la susceptibilité non-linéaire partagent les chercheurs. Le comportement de l'amplitude du signal de second harmonique avec le temps et avec la tension de poling est relativement bien expliqué par le modèle de migration de charges comme nous le verrons plus loin. Les simulations [27] ainsi que les observations expérimentales [28] concordent bien et démontrent qu'une augmentation de la tension permet d'accroître l'amplitude du signal qui finit par se saturer. Une augmentation du temps de poling permet d'augmenter la profondeur de la zone non-linéaire. Cependant, le comportement de l'amplitude du signal de second harmonique créé dans silice en fonction de la température est encore mal expliquée.

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS DE LA SILICE AMORPHE ET DU QUARTZ

II. 1 Propriétés et structure de la silice amorphe

Introduction

Il existe plusieurs définitions d'un verre mais généralement on admet qu'un verre peut être défini comme étant un solide dont la viscosité est supérieure à 10^{14} Poises et ne présentant aucun ordre à grande échelle. Il existe de multiples méthodes permettant d'obtenir des verres. En condensant la phase vapeur d'un matériau ou encore à partir d'une solution organique il est possible d'obtenir des matériaux amorphes. Mais la méthode la plus utilisée pour obtenir un état vitreux de la matière est sans doute le refroidissement rapide d'un liquide comme nous allons le voir dans les pages suivantes.

II.1.1 Définition d'un verre

Il a été montré [29] que de nombreux matériaux peuvent être mis sous une forme amorphe. La silice ou le quartz porté à la température de fusion peut être représenté par le point **a** sur la figure II.1 qui symbolise la forme liquide. Une petite quantité du liquide en se refroidissant diminue graduellement de volume le long du trajet **abc**. Le point **b** caractérise la température de fusion. Ce point peut être considéré comme étant la température à laquelle la phase liquide et solide ont la même énergie libre de Gibbs. A cette température une infime quantité de cristallites est en équilibre thermodynamique avec le liquide. La bande bleue définie par les points **b'** et **b** indique la variation de la température de fusion qui peut dépendre entre autres des additifs et de la pureté de la silice. Pour obtenir un certain niveau de cristallisation toujours faible mais perceptible, un refroidissement très lent, sous la valeur définie par le point **c** est nécessaire.

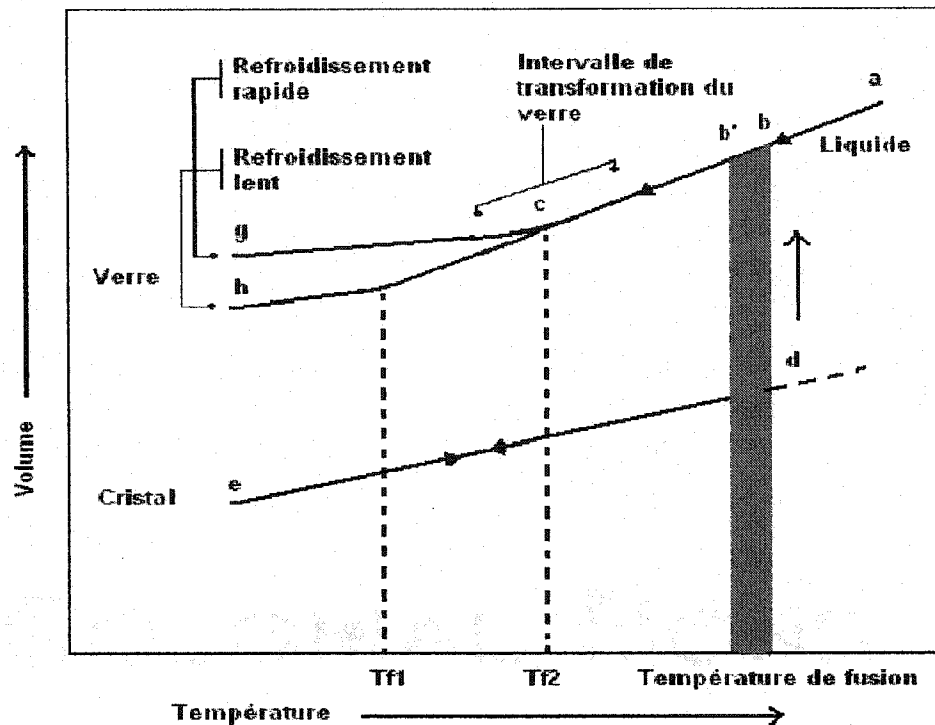


Figure 11.1 Définition d'un verre. Diagramme volume température.

La cristallisation ne peut se produire que lorsque les deux conditions suivantes sont réunies. Premièrement il faut qu'un certain nombre de noyaux de cristallisation existent dans le liquide. Ces noyaux de cristallisation sont de petits cristaux qui se forment soit à partir de points de la paroi du récipient contenant le liquide soit à partir d'atomes d'impuretés qui modifient la distribution de l'énergie localement disponible dans le liquide. La deuxième condition impose que la croissance des phases cristallines soit suffisamment élevée pour entraîner la majeure partie du liquide dans la cristallisation.

Le point de nucléation est fonction des forces thermodynamiques créées par le refroidissement très lent (sous refroidissement). Ces forces conduisent des petits groupes d'atomes à changer leur configuration pour passer de la phase liquide à la phase cristalline. Le point c dépend aussi de la vitesse avec laquelle les atomes de la phase

liquide peuvent être transportés à l'interface liquide-cristal. Une diminution de volume accompagne le processus de cristallisation. Cette dernière se produit en **c** (température T_{f2}) dans un intervalle de température d'à peine quelques degrés. Pendant ce trajet, le volume diminue appréciablement avec la température pour finalement aboutir au point **e** à la température ambiante.

Si le taux de refroidissement est trop rapide la cristallisation ne se produit pas. La masse totale du liquide suit le trajet de la ligne **ach** ou **acg** caractéristique d'un sur-refroidissement. Le volume occupé par la phase liquide diminue lors de ce refroidissement mais plus lentement témoignant ainsi du réarrangement structural dans le matériau qui diminue son énergie à mesure que l'énergie apportée par la température décroît.

Les deux états finaux solides caractérisant le système **g** et **h** conduisent à l'état amorphe de la silice. Suivant la composition chimique, le niveau d'impuretés, les températures définies par les différents points du diagramme varient considérablement. Pour la silice fondue la température de fusion se situe en moyenne entre 1500°C et 2000°C. L'ajout d'atomes dits modificateurs de réseaux comme le germanium permet d'abaisser la température de fusion. Par ailleurs, en réchauffant l'amorphe à partir de l'état défini par les points **g** et **h**, le chemin suivi par le système n'est pas exactement le chemin inverse dessiné à la figure II.1. De légères variations se produisent aux points T_{f1} et T_{f2} mais ne sont pas représentées sur la figure. Par contre le réchauffement de la phase cristalline à partir du point **e** suit toujours le trajet inverse **eda**.

De la très grande variété de verres existant sur le marché seuls les verres synthétisés avec le plus grand soin conviennent à la création de dispositifs optiques. La section suivante présente les quatre grandes familles de silice que nous retrouvons dans les applications de l'optique guidée.

II.2 Les quatre familles de silice

Il existe quatre grandes familles de silice. La méthode la plus répandue pour obtenir un verre de silice jusqu'à maintenant fut de fondre à la flamme des morceaux ou des particules de quartz. Le quartz s'obtient généralement en chauffant du sable à une température comprise entre 1800°C et 2000°C.

II.2.1 Silice de type I

La pureté d'un type de silice est grandement fonction de la méthode de synthèse employée pour son obtention. Ainsi la méthode de fusion mentionnée plus haut génère un type de silice relativement pure. La concentration totale moyenne d'impuretés comme le sodium, le potassium, le lithium, l'aluminium ainsi que d'autres traces de métaux alcalins est comprise entre 5 et 50 ppm. La concentration moyenne de groupements OH^- qu'on y trouve se situe autour de 400 ppm.

En fonction de l'importance des homogénéités, des inclusions et des impuretés, une grande variété de noms commerciaux existe. Les types commerciaux les plus connus pour la silice de type I sont : l'OptosilTM, HomosilTM, l'HérosilTM et plus récemment le TO8TM. Ce sont tous des noms commerciaux de la compagnie Heraeus Amersil. Les fabricants font apparaître régulièrement de nouvelles dénominations.

II.2.2 Silice de type II

Le deuxième type de silice, le type II est aussi formé à partir du quartz. Par contre ici, afin de réduire la concentration des groupements OH^- le quartz est fondu sous l'action un arc électrique. Cette technique a l'avantage de mieux contrôler le processus de fabrication. Cependant, les concentrations des impuretés restent identiques au type I.

Les noms commerciaux que l'on retrouve dans la littérature sont le Pursil™ et l'Infrasil™ toujours de la compagnie Heraeus Amersil.

II.2.3 Silice de type III

Le troisième groupe de silice fondue est obtenu à partir de l'hydrolyse du tétrachlorure de silicium (SiCl_4). Cette méthode permet de diminuer de beaucoup la concentration d'impuretés. Ainsi, la silice qui en est obtenue peut contenir environ 10% de la concentration totale d'impuretés rencontrée dans la silice de type I. Cependant cette méthode de fabrication a le désavantage de produire une grande concentration de groupements OH^- qui peut atteindre dans certains cas 1200 ppm. Les noms commerciaux les plus connus sont le Spectrosil™, Corning 7940 et le Suprasil™. Les travaux présentés plus loin dans ce document ont été réalisés avec du Suprasil™ de la compagnie Heraeus Amersil.

II.2.4 Silice de type IV

La quatrième famille est le type IV. Il est aussi obtenu à partir de la croissance de tétrachlorure de silicium. Cependant au lieu d'hydrolyser à la flamme c'est l'oxydation de la phase vapeur qui est réalisée. Cette méthode permet de réduire la concentration des groupements OH^- à une concentration inférieure à 0.1 ppm. De plus, la quantité d'impuretés métalliques est semblable au type III. Ce type de silice est commercialisé sous les noms commerciaux suivant : Corning 7943, Spectrosil™ WF, Suprasil™ W de chez Heraeus Amersil. Les types III et IV sont souvent utilisés pour les applications dans l'ultraviolet.

Le tableau suivant répertorie les différents types de silice que nous avons cités plus haut ainsi que la concentration moyenne des différents types d'impuretés rencontrées.

Type	Méthode de fabrication	Concentration maximale d'impuretés (en ppm)							
		Al	Fe	Ca	Cl	K	Li	Na	OH
I	Fusion du quartz à la flamme	50	7	12	50	4	12	12	400
II	Fusion du quartz par arc électrique	Mêmes concentrations que type I							4
III	Croissance SiCl_4 , Hydrolyse par flamme	10	6	4	60	2	1	2	1200
IV	Oxydation de la phase vapeur du SiCl_4	Mêmes concentrations que type III							<0.1

Tableau II.1. Caractéristiques des quatre types de silice fondue.
Les concentrations sont tirées du catalogue de la compagnie Heraeus Amersil qui donne la concentration d'impuretés avant polissage.

II.3 Structure de la silice amorphe.

La silice est constituée d'un réseau de tétraèdres dont le centre est occupé par un atome de silicium et dont chacun des sommets est occupé par un atome d'oxygène. Les tétraèdres de SiO_4 se joignent par les coins pour former un réseau tordu et désordonné. La figure II.2 ci-dessous est une représentation de la matrice. C'est donc une structure très ouverte qui témoigne de la faible densité de la forme amorphe comparativement à sa forme cristalline.

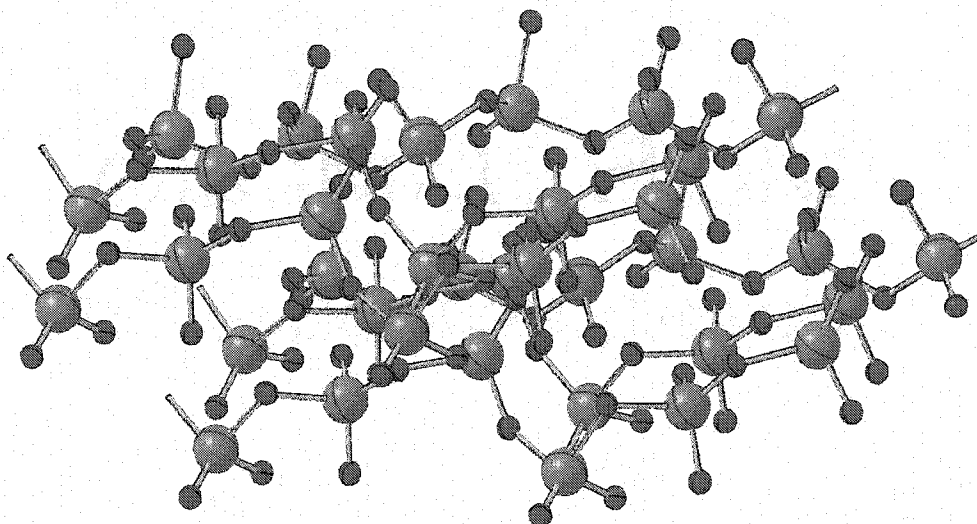
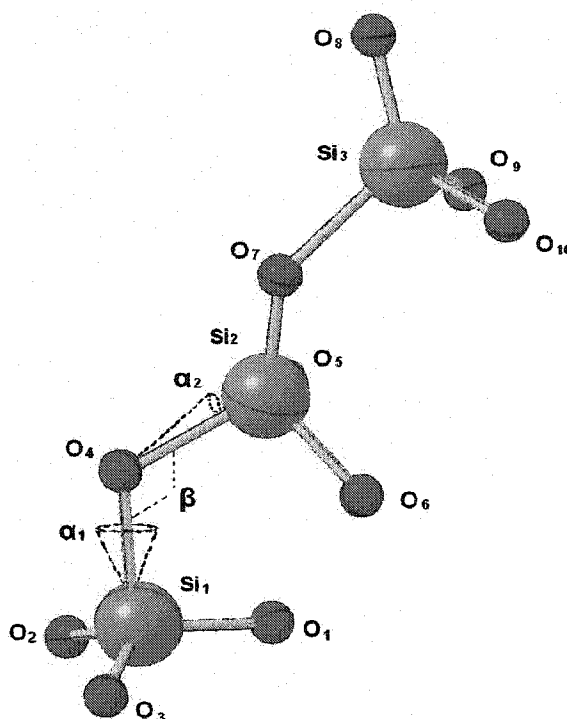


Figure II.2. Représentation non à l'échelle du réseau de la silice amorphe. Les atomes de silicium et d'oxygène sont respectivement en bleu et rouge.

La structure de base du réseau est montrée à la figure II.3. On constate que chaque atome d'oxygène comme les atomes O_4 et O_7 jouent le rôle d'un pont liant les tétraèdres dont le centre est un atome de Si. Pour cette raison les atomes d'oxygène sont appelés des **ponts oxygène** ou tout simplement des **BO** pour bridging oxygen en anglais.



**Figure II.3. Structure de base de la silice amorphe (non à l'échelle).
Les chiffres en indices définissent chaque atome de la structure à courte échelle
selon la référence[30].**

Toutefois le désordre dans l'arrangement des tétraèdres de base de la structure n'est pas le seul responsable de l'état amorphe de la structure. L'état amorphe est aussi fonction d'une variation dans la distribution des longueurs des liaisons et les angles des liaisons entre les atomes.

L'angle β entre deux tétraèdres voisins défini sur la figure II.3 par le groupe d'atomes $\text{Si}_1\text{-O}_4\text{-Si}_2$ est appelé l'angle de liaison. On démontre que, bien que centré autour de 144° , cet angle peut varier de 120° à 180° . Les angles α_1 et α_2 définissent les angles de torsion de la liaison. Ce sont respectivement les angles azimutaux entre les liaisons $\text{Si}_1\text{-O}_1$ et $\text{O}_4\text{-Si}_2$ projetés dans le plan défini par $\text{O}_1\text{-O}_2\text{-O}_3$ et l'axe de rotation $\text{O}_4\text{-Si}_2$. α_1 et α_2 peuvent varier de quelques degrés. A cette distribution angulaire il faut adjoindre une légère variation dans la longueur des liaisons. L'analyse de la diffraction des rayons X indique

que la longueur des liaisons Si-O suit une distribution d'environ 0,1 Å, autour de 1,62 Å [29]. En prenant comme référence la structure de base du réseau présentée à la figure II.3 le tableau II.2 illustre la distance entre les atomes dans la silice amorphe.

Atomes	Distances en Å
Si ₁ -O ₁	1,62
O ₁ -O ₂	2,65
Si ₁ -Si ₂	3,12
Si ₁ -O ₆	4,15
O ₁ -O ₆	5,0
Si ₁ -Si ₃	5,0

Tableau II.2. Distance des atomes dans la structure de base de la silice amorphe en référence avec la figure II.3

Pour une structure de silice parfaite près de 100 % les atomes d'oxygène seraient des ponts oxygène et une infime portion des sites oxygènes serait occupée par des défauts. Mais dans les verres commerciaux une petite quantité d'impuretés existe toujours. Il en résulte que certains atomes d'oxygène établissent une liaison simple avec ces impuretés alcalines brisant ainsi la continuité de la structure sur une très courte distance typiquement une dizaine de liaisons atomiques.

L'analyse de la courbe d'absorption de la silice révèle la présence d'une bande de forte absorption dans l'infrarouge (voir figure II.4). Cela signifie que la silice est constituée d'atomes de charges électriques nettes très différentes, ce qui est confirmé par la différence d'électronégativité de Pauling entre l'oxygène et le silicium qui est de 1,55. Il en résulte que la liaison Si-O a un caractère ionique de près de 45%. Ce fort caractère ionique est une indication de la possibilité de former des dipôles dans la silice.

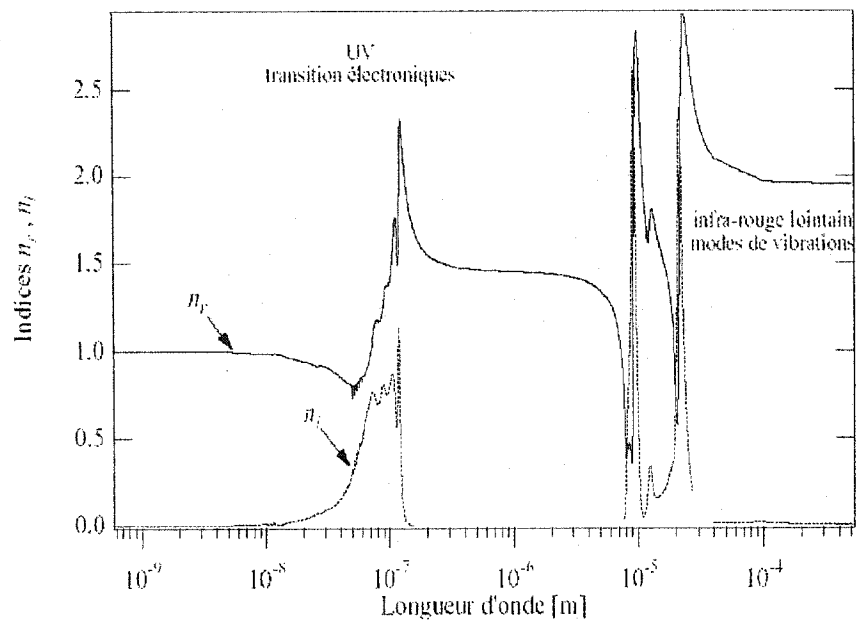


Figure II.4. Courbe d'absorption de la silice amorphe

II.3 Propriétés et structure du quartz

II. 3.1 Propriétés du quartz

Il existerait 22 phases stables distinctes de la silice dont une quinzaine de phases cristallines distinctes [30]. Parmi ces phases cristallines la plus intéressante et la plus étudiée aussi est le quartz. Ce dernier présente deux phases le bas quartz (appelé aussi l' α -quartz) et le haut quartz (ou β -quartz). La figure II.5 regroupe certaines phases cristallines de la silice.

La configuration en hélice des molécules SiO_4 confère à l' α -quartz une activité optique. L'absence de centre de symétrie lui assure une susceptibilité non linéaire d'ordre 2 non nulle. Le β -quartz n'existe qu'à partir de 573°C . À cette température le cristal gagne en symétrie brisant ainsi le $\chi^{(2)}(\omega, \omega)$. Le β -quartz étant centro-symétrique il ne possède donc pas de $\chi^{(2)}(\omega, \omega)$. Le tableau II.3 donne la valeur des composantes du tenseur de susceptibilité diélectrique d'ordre 2 de l' α -quartz.

$\chi_{xxx}^{(2)}$	0,80 pm/V
$\chi_{xyx}^{(2)}$	0,008 pm/V

Tableau II.3. Coefficients $\chi^{(2)}(\omega, \omega)$ non nuls de l' α -quartz [31]

Pour voir un peu plus clair la figure II.5 suivante présente les plus importantes des phases stables de la silice à la température ambiante ainsi que les températures de transition de ces phases.

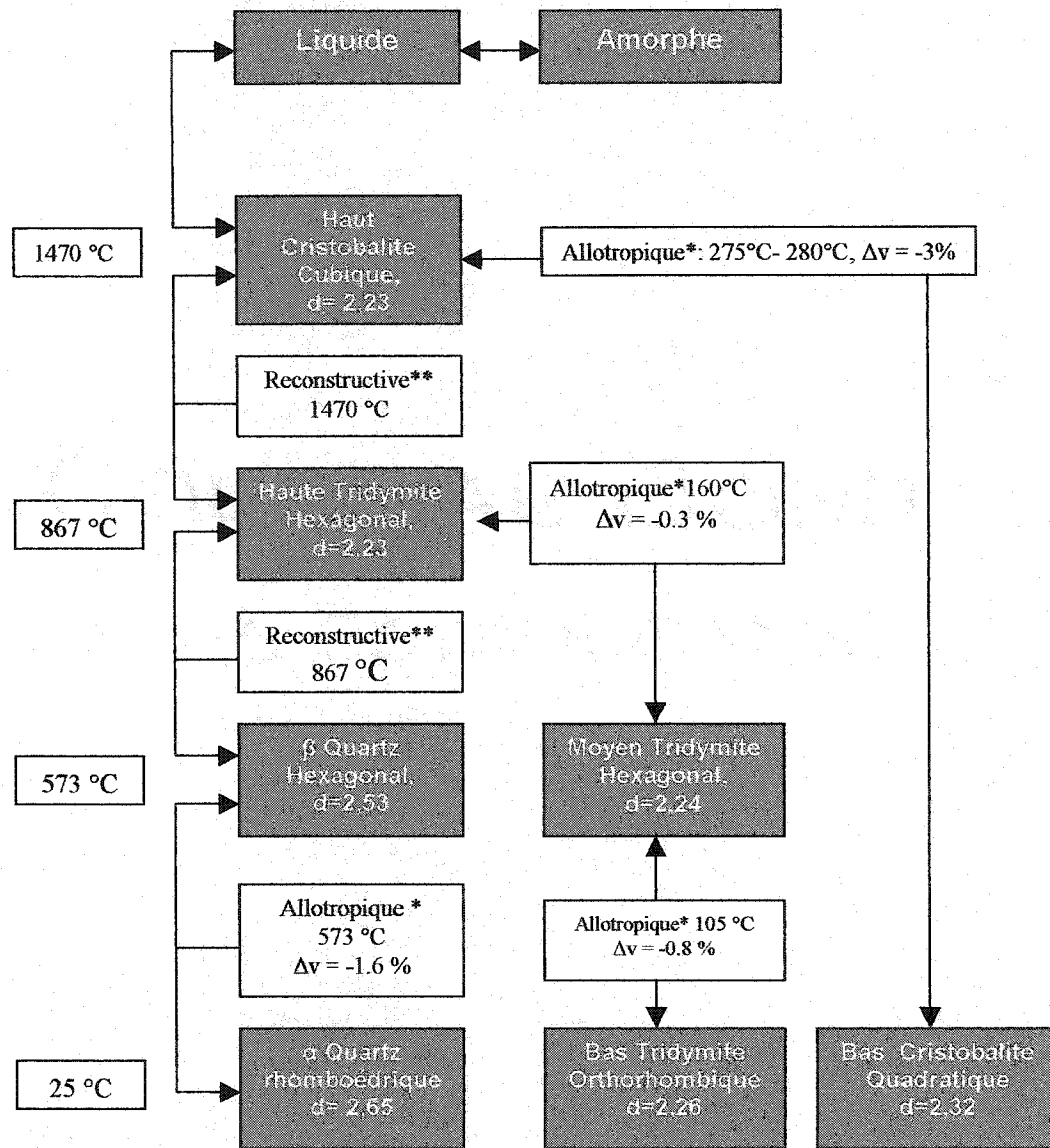


Figure II. 5. Les plus importantes phases de la silice à pression atmosphérique. En bleu les familles de phases cristallines et amorphes. Le d est la densité en g/cm^3 , Δv la variation de volume lors du changement de phase.

Notons qu'une transformation allotropique (notée $(*)$ sur la figure II.5) est une transformation partielle et rapide de la structure. Il y a distorsion dans l'arrangement des cellules locales mais les atomes conservent la même coordination des premiers voisins. Par contre il y a changement de la coordination des seconds voisins.

Une transformation reconstructive (notée (**) sur la figure II.5) est une transformation lente mais totale. La coordination des atomes de la structure change totalement pour atteindre une toute nouvelle configuration. Elle s'amorce par nucléation d'une nouvelle phase et croissance à l'état solide. Ce type de transformation peut être favorablement influencé par la présence d'une contrainte mécanique ou d'une phase vitreuse ou encore d'une perturbation quelconque de l'équilibre thermodynamique du système. Notons que cette transformation peut se produire aussi dans les phases métastables de la structure.

II.3.2 Structure du quartz

Le quartz étant un cristal sa structure est donc très régulière. Les variations angulaires présentes dans la forme amorphe de la silice n'existent plus ici. Les distances interatomiques signalées dans le tableau II.2 sont conservées. Toutefois, une légère variation dans la longueur des liaisons est observable. Ainsi la distribution de 0,1 Å autour de la longueur de la liaison Si-O de 1,613 Å est encore présente dans la forme cristalline. La tridymite et la cristobalite en raison de l'absence de centre de symétrie dans la maille élémentaire possèdent un $\chi^{(2)}$ non nul dans leur forme finale à température ambiante. La structure de l' α -tridymite est présentée à la figure II.6.

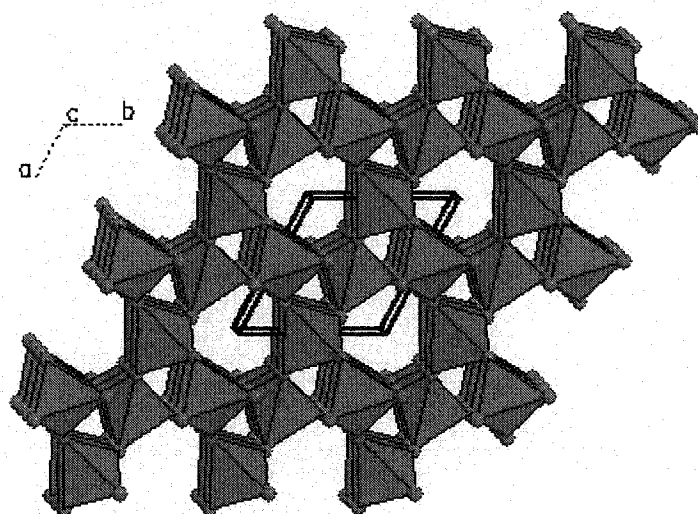


Figure II.6. Arrangement rhomboédrique de l' α -tridymite sur quatre couches atomiques.

II.4 Pourquoi le poling thermique à haute température ?

De nombreux travaux effectués sur la conductivité et la diffusion ionique dans les verres de silice démontrent l'existence de deux discontinuités autour de 275°C et de 600°C (voir figure II.7). Or ce sont là des températures proches des températures de transformation de phase allotropique des formes cristallines de la silice que nous avons signalées à la figure II.5. La température de 275°C correspond en outre à la température optimale utilisée pour poler les échantillons de silice. Nous avons pu constater ces mêmes discontinuités sur nos mesures de courant effectuées au Laboratoire des fibres optiques de l'École Polytechnique de Montréal. Franck et al. [32] suggèrent de penser que la silice amorphe est le siège de réarrangements structuraux importants lorsque cette dernière est chauffée. Les discontinuités observables sur la figure II.7 proches des températures de transformations allotropiques témoignent de ces arrangements structuraux.

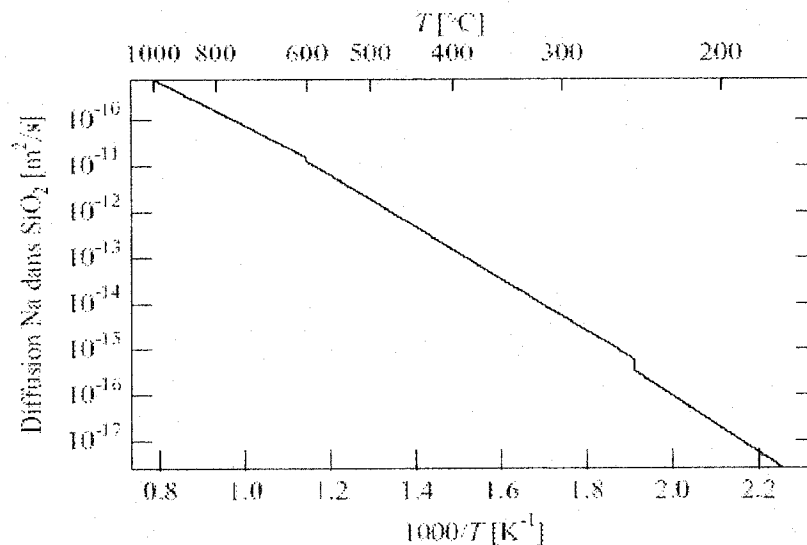


Figure II.7. Coefficient de diffusion de l'ion sodium dans la silice amorphe en fonction de la température.

Dans le chapitre I, l'étude des paramètres fondamentaux du poling thermique nous a montré que la création du $\chi^{(2)}$ dans l'échantillon ne pouvait être maximisée que lorsque la température de la silice était proche de 275°C soit proche de la température de transition allotropique de l' α -cristobalite en β -cristobalite. Puisqu'il est établi qu'il n'existe qu'une seule zone optimale de température de poling thermique jusqu'à 500 °C zone que nous appellerons fenêtre de température optimale de poling, il devient naturel de se questionner sur l'existence d'autres fenêtres de température optimale de poling à plus haute température. Si oui, le poling thermique est-il plus efficace à ces températures? Au chapitre IV nous apporterons quelques éléments de réponse à cette question.

La forte composante ionique de la liaison Si-O rend la structure sensible aux champs électrostatiques couramment utilisés dans le poling thermique. Cela suggère qu'en appliquant un champ statique élevé sur la structure amorphe portée à une température autour de la température de transition allotropique de 573°C, les variations angulaires que nous avons signalées plus haut peuvent entrer en compte et induire le déplacement des atomes dans des directions opposées suivant leur charge électrique. Le résultat net est une déformation de la matrice qui peut conduire à une non coïncidence des barycentres des charges positives et négatives. Cette dernière induira alors un moment dipolaire permanent qui générera éventuellement un signal de second harmonique appréciable voire bien plus élevé que le signal produit à basse température autour de 275°C et 300°C.

Conclusion

Les sections précédentes nous ont permis de caractériser la phase amorphe utile en télécommunication et la phase cristalline qui possède la propriété de susceptibilité non-linéaire que nous désirons induire dans la silice vitreuse. Les grandes variations dans l'angle des liaisons, les petites variations de longueur des liaisons que l'on rencontre dans la phase amorphe ainsi que la sensibilité de la liaison Si-O aux champs électriques statiques constituent potentiellement des éléments que l'on peut avantageusement exploiter pour créer un $\chi^{(2)}$ élevé dans les verres de silice.

L'analyse des courants recueillis à la cathode des échantillons peut permettre de déterminer et de caractériser les fenêtres de températures optimales du poling thermique. Toutefois, la réalisation du poling thermique à très haute température (jusqu'à 800°C) sous vide tout en appliquant des champs électriques élevés et en mesurant les picocourants ioniques de polarisation et de dépolarisation n'est pas une chose facile. Le chapitre suivant décrit les différents outils et les méthodes développés afin d'atteindre les objectifs discutés plus haut.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Introduction

Parmi les techniques utilisées pour briser la symétrie du tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre 2 dans la silice, le poling thermique s'est montré très reproductible. Il permet d'induire des valeurs de $\chi^{(2)}$ comparables voire dans certains cas supérieures à celles produites par les autres méthodes. Pour cette raison nous avons choisi d'utiliser la méthode de poling thermique afin de réaliser l'étude expérimentale présentée dans le chapitre IV.

Kazansky et al. [33] ont démontré que le poling thermique réalisé sous vide produit des résultats bien plus reproductibles et contrôlables car il évite sous l'action du champ électrique l'introduction éventuelle dans la matrice de la silice d'atomes présents dans l'environnement immédiat de l'échantillon. Nous avons par conséquent choisi de travailler sous vide à une pression de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} Torr. De plus, l'augmentation de la température de l'échantillon de son environnement abaisse le champ de rupture de l'air ambiant. Le résultat de cette situation est un claquage entre la borne haute tension et les pièces métalliques entourant l'échantillon. Les expériences sous vide présentent donc aussi comme avantage l'utilisation de tensions plus élevées.

Les travaux effectués sur le poling thermique et publiés dans la littérature ont été en général produits pour des températures ne dépassant guère les 500°C dans l'air. Les difficultés expérimentales ainsi que la diminution de l'amplitude du signal de second harmonique lorsque la température de poling augmente ont probablement conduit à cette situation. Nous avons résolu plusieurs difficultés techniques pour créer un montage de

poling à très haute température. Ce chapitre présente les montages ainsi que les techniques expérimentales utilisées durant ce travail de recherche.

III.1 Préparation des échantillons

Les échantillons de silice se présentent sous la forme de lames minces de dimensions latérales 2,5 cm par 2,5 cm et de deux épaisseurs: 1200 μm et 500 μm . Le choix d'échantillons plans est dicté par les difficultés de poler les fibres optiques. Les faibles dimensions de la fibre (125 μm) ainsi que la forme cylindrique imposent un design spécial de la fibre afin de pouvoir appliquer des champs électriques élevés. Des fibres à trous offrant des orifices pour introduire des électrodes ainsi que des fibres dont la section est en forme de D permettent de résoudre partiellement ce problème. Un autre avantage des échantillons en forme de lame de silice réside dans une plus grande facilité pour les caractériser optiquement par la technique des franges de Maker.

Il existe une différence notable entre la composition chimique des verres de commerce utilisés pour les expériences de poling et les fibres optiques que l'on rencontre dans les réseaux de télécommunication optiques. Le cœur des fibres est dopé à l'oxyde de germanium qui permet d'augmenter l'indice de réfraction de la silice confinant ainsi les champs optiques dans le cœur de la fibre. Le verre des échantillons utilisés est très pur et ne comporte presque pas de germanium mais possède sensiblement les mêmes quantités d'impuretés alcalines que nous retrouvons dans les fibres standard des télécommunications optiques. Puisque la seule différence chimique réside dans la présence des dopants dans le cœur de la fibre et que la diffusion de ces dopants se ne produit que très près de la température de fusion du verre, il devient alors raisonnable de vouloir optimiser le $\chi^{(2)}$ dans des échantillons plans pour par la suite, implanter la technique dans les fibres.

III.1.1 Composition chimiques des verres utilisés dans les expériences

Les expériences de poling thermique et les modèles qui ont été élaborés montrent que la concentration ionique est un paramètre important dans la création du $\chi^{(2)}$. Le tableau suivant présente la composition chimique de deux types de verres utilisés pour ce travail de maîtrise.

Impuretés	Suprasil TM I, ppm ($\mu\text{g/g}$)	Infrasil TM 301 ppm ($\mu\text{g/g}$)
Al	0,05 ($1,6 \cdot 10^{15}$ atomes/ cm^3)	20
Ca	0,05	1
Cr	0,005	0,1
Cu	0,01	0,1
Fe	0,02	0,8
K	0,01	0,8
Li	0,01	1
Mg	0,005	0,1
Na	0,05 ($1,6 \cdot 10^{15}$ atomes/ cm^3)	1
Ti	0,05	1
OH	≤ 1000	≤ 8

Tableau III.1. Composition chimique des échantillons utilisés dans les expériences.
SuprasilTM et InfrasilTM sont des marques de la compagnie Heraeus Amersil.

Les échantillons viennent polis directement du fournisseur. Il en résulte que nous n'avons aucun contrôle sur la contamination éventuelle des surfaces des échantillons avant leur réception. La figure III.2 montre un échantillon utilisé avec son électrode de garde ainsi

que l'anode maintenue en contact mécanique avec la surface. Afin d'isoler le courant ionique résultant de la migration des ions présents dans la matrice et les courants circulant à la surface, une électrode métallique est évaporée sur le pourtour de la face cathodique de l'échantillon. Ce dépôt métallique d'une largeur de 2 mm constitue l'électrode de garde.

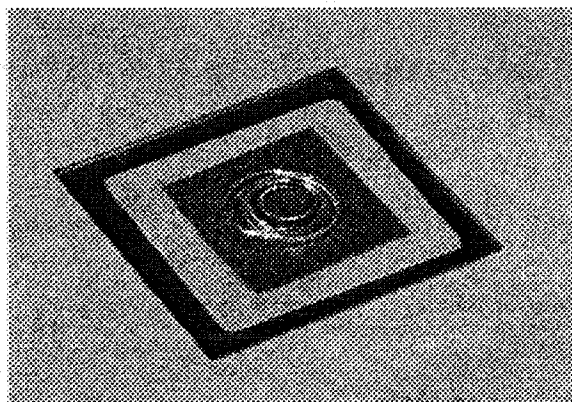


Figure III.1. Photo d'un échantillon de silice amorphe (Suprasil™ 500 μm). Un morceau de silicium dopé fortement n de forme carrée au milieu de la surface est visible : c'est l'anode. L'électrode de garde sur le pourtour de la surface cathodique est aussi visible. La connexion des électrodes avec le reste du montage est présentée sur le schéma de la figure III.3. L'électrode de garde est constituée d'un dépôt de titane et de platine d'épaisseur respective de 200 Å et de 2000 Å.

Un évaporateur est utilisé pour déposer plusieurs couches atomiques sur le pourtour d'une des surfaces de l'échantillon. Avant les dépôts les échantillons sont nettoyés suivant la procédure B à l'annexe 1 puis nettoyés avec un plasma d'argon pendant 2 minutes dans la chambre d'évaporation. Pour assurer un bon contact interfacial une première couche de titane de 200 Å est déposée. Par la suite une deuxième couche de 2000 Å de platine vient former finalement l'électrode de garde. Pour réduire les risques de contaminations après poling, les échantillons sont stockés dans un récipient propre à l'abri de la poussière. Notons que l'anode et la cathode qui sont pressées contre les faces de l'échantillon sont deux morceaux de silicium dopé n fortement avec du phosphore.

III.2 Montage de poling à très haute température

Le figure III.2 présente le diagramme du montage utilisé pour étudier et poler les échantillons plans et des fibres optiques sous vide. Le montage a été calculé avec des limites en température et en tension supérieures à la gamme des températures et des tensions utilisées dans nos expériences. La température maximale pouvant être atteinte avec le montage est de 980°C. La tension maximale qui peut être appliquée est de 55 kV. Cependant les expériences ont été réalisées pour une température maximale de 850°C et une tension maximale de 10 kV qui est la tension maximale de la source de haute tension. Deux électromètres permettent de mesurer quasi simultanément les courants de surface et de volume.

Le montage comprend deux blocs en titane dans chacun desquels sont insérées 2 cartouches chauffantes spéciales d'une puissance chacune de 325 W. La puissance totale disponible pour porter l'ensemble aux températures désirées est de 1300 W. Ces blocs prennent en sandwich les porte-électrodes, l'échantillon ainsi que les isolants entourant l'échantillon. Les simulations effectuées sur le logiciel Ansis nous ont permis de confirmer l'efficacité d'un tel design (figure III.2 et III.3)

III.2.1 Diagramme du montage de poling à haute température

Deux contrôleurs de températures de la marque Omron E5EK assurent le suivi et le pilotage de la température. Une source haute tension de la marque Spellman capable de délivrer une tension maximale de 10 kV génère le champ statique sur l'échantillon. Une résistance de charge de 200 MégOhms permet de limiter le courant débité par la source dans l'échantillon. Cette résistance est aussi une garantie de la protection des circuits de mesures en cas de décharges électriques. Le courant qui pourrait en résulter serait limité à 1 mA.

Pour mesurer le courant généré par la migration des charges à la surface de l'échantillon un ampèremètre de la marque Keithley (modèle 485) est branché à l'électrode de garde. Le courant de volume est recueilli par un électromètre très sensible de la même marque Keithley (modèle 6514). Deux modules de protection précèdent les deux ampèremètres afin de limiter les courants transitoires.

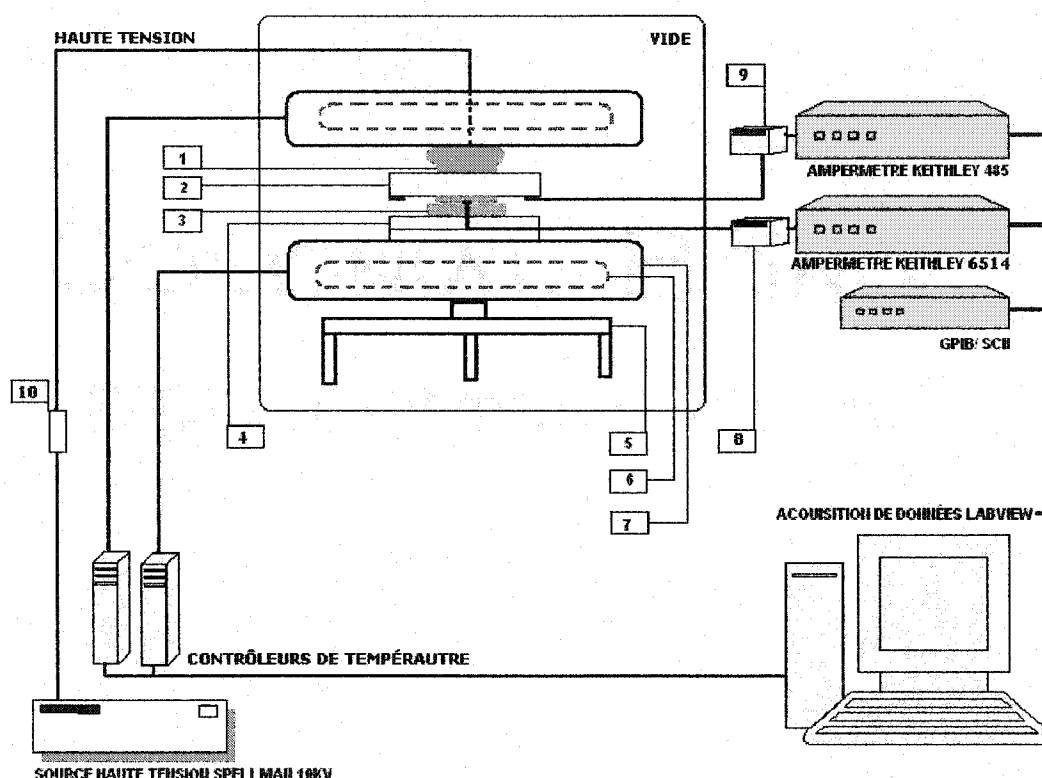


Figure III.2. Diagramme du montage de poling à très haute température. 1 : électrode anodique en silicium fortement dopé de type n ; 2 : échantillon; 3: porte électrode en acier inox ; 4 : bloc de SuprasilTM pour isolation électrique du fil qui récupère le courant de volume ; 5 : trépieds; 6 : cartouches chauffantes à très haute température ; 7 : blocs chauffant en titane; 8 : module de protection du pico-ampèremètre mesurant le courant de volume ; 9 : module de protection du pico-ampèremètre mesurant le courant de surface ; 10 : résistance de charge de 200 MégOhms.

Un système à vide comprenant une chambre à vide, une pompe mécanique, une pompe turbo permet de réaliser toutes les mesures de courants sous vide. Pour la mesure des pressions le système est pourvu d'une jauge de type Pirani pour la mesure des pressions supérieures à 10^{-3} Torr et une jauge à cathode froide pour mesurer la pression dans la zone où les mesures sont effectuées soit autour de 10^{-6} Torr. La pompe mécanique assure à la fois la création du vide primaire et le « backing » de la pompe turbo.

Les difficultés rencontrées avec le premier prototype ont permis de mettre au point le montage de poling à très haute température. Une photo du montage modélisé sur le logiciel **Catia** est montrée à la figure III.3.

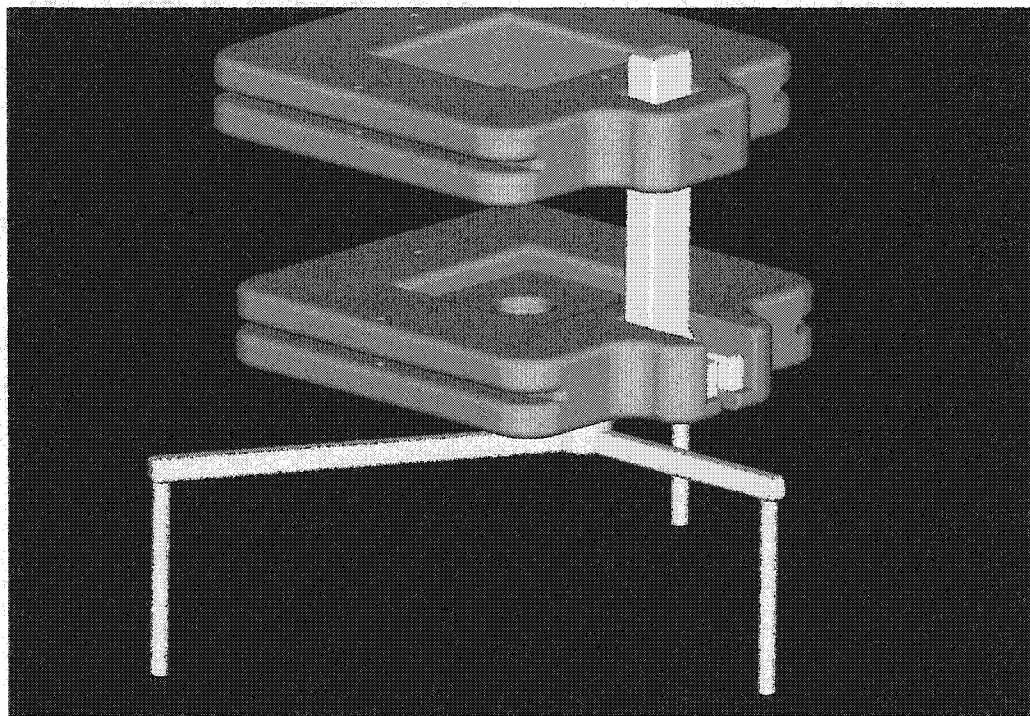


Figure III.3. Photo du montage modélisé sur le logiciel Catia puis simulé sur le logiciel Ansis.

Les hautes températures et les hautes tensions utilisées exigent des précautions particulières dans le choix des matériaux utilisés dans le montage. L'évaporation

d'atomes arrachés aux surfaces métalliques et guidés par le champ électrique, les courants parasites de multiples sources, des problèmes de claquage ne sont là qu'un aperçu de la liste des difficultés techniques qui ont dû être résolues afin d'assurer la fiabilité du montage.

III.2.2 Technique de polarisation statique ou poling thermique

Polarisation

Considérons un diélectrique contenant des porteurs de charges positives susceptibles de migrer à travers le matériau. Plaçons le diélectrique entre deux électrodes auxquelles on applique une tension électrique constante puis augmentons graduellement la température de l'ensemble échantillon et électrodes. On démontre que cette procédure permet de faire migrer les ions positifs présents dans la matrice du matériau de l'anode vers la cathode. Une fois la température maximale de l'expérience est atteinte, on ramène graduellement la température de l'ensemble à la température ambiante avec la tension appliquée. Cette phase de montée puis de descente de la température de l'échantillon en présence de la tension est appelée polarisation statique du matériau ou simplement polarisation. Le poling thermique est une polarisation du verre.

La figure III.4 présente la procédure adoptée pour polariser les échantillons. L'ensemble électrodes et échantillon (voir figure III.2) est porté progressivement à la température cible T_c^0 qui est définis comme étant la température de poling. Une fois T_c est atteint la tension de poling V_p est appliquée pendant la durée de t_1 à t_4 . La durée de poling est définie par $t_p = t_2 - t_1$. La période de t_0 à t_1 dure environ 30 minutes dans nos expériences et permet d'assurer l'équilibre thermique entre l'échantillon et son environnement immédiat. t_p est généralement compris entre 10 minutes et 90 minutes. L'efficacité du poling à la température T_c est fonction de la température d'activation des espèces

ioniques présentes dans la matrice de la silice. Pour créer la couche de déplétion anodique la température de polarisation doit être supérieure ou égale à la température d'activation thermique d'au moins une espèce ionique participant à la migration. La température d'activation thermique a été évaluée expérimentalement pour l'ion sodium (Na^+) et est comprise entre 250°C et 300°C [8]. L'échantillon est ramené à la température ambiante entre t_2 et t_4 en présence de V_p .

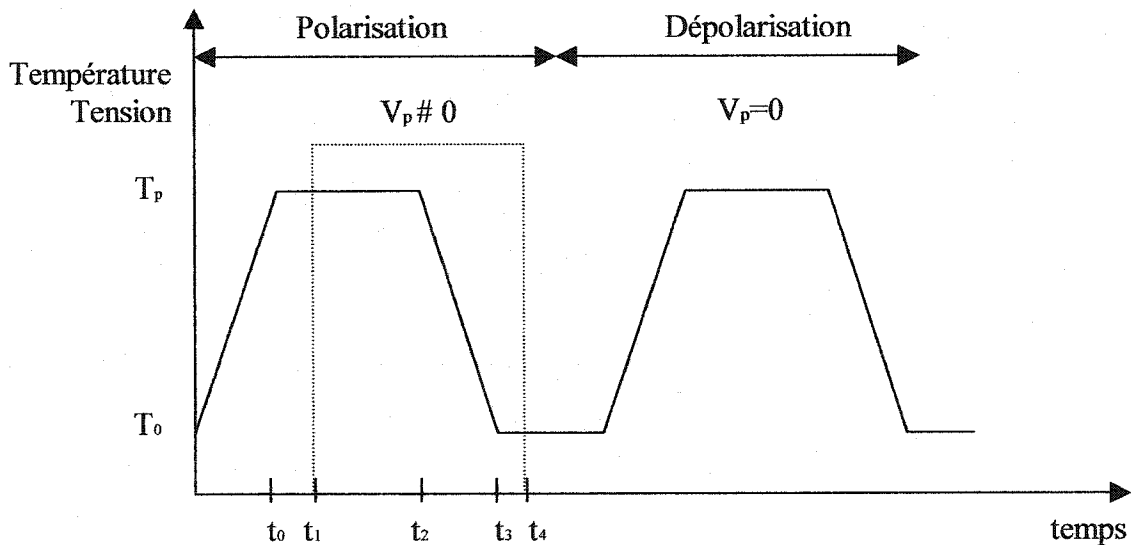


Figure III.4. Programmation de la polarisation et de la dépolarisation.

Notons que dans cette étude, trois durées de poling 20 minutes, 2 heures et 20 heures ont été retenues pour étudier l'effet de la durée du poling à haute température sur le signal de second harmonique généré. Les tensions de poling utilisées sont de 4 kV, 7 kV, 8 kV et 10 kV. Nous avons fixé à 3°C/minutes les vitesses de montée et de descente en température pour toutes les expériences réalisées et présentées au chapitre IV.

Dépolarisation

La dépolarisation est l'opération qui permet aux porteurs qui ont migré lors de la polarisation de se redistribuer dans la matrice de la silice. Cette redistribution des ions entraîne une réduction du champ électrique qui a été instauré lors de la polarisation en ramenant une quasi-neutralité électrique dans la zone anodique déplétée.

La méthode de dépolarisation est représentée sur la figure III.4. Elle consiste à porter la température de l'échantillon à une température généralement égale ou supérieure à la température de polarisation mais sans tension appliquée. L'augmentation de la température permet d'activer le processus de diffusion des ions pour créer la redistribution ionique dans la matrice de l'échantillon. La durée de la dépolarisation doit être suffisamment longue pour permettre aux cations d'avoir le temps de diffuser dans le verre. Notons enfin qu'une "rampe en température" consiste à réaliser une polarisation suivie immédiatement d'une dépolarisation sans enlever l'échantillon du montage. L'ensemble de la figure III.4 est donc une rampe en température.

III.2.3 Techniques d'étude de la migration ionique dans les échantillons plans

Courants thermo-stimulés

D'importantes informations peuvent être obtenues à partir de l'analyse des courants recueillis à la cathode de l'échantillon lors de la polarisation ou de sa dépolarisation. Les références [8], [29] et [30] démontrent que la technique de courants thermo-stimulés (CPTS: Courant de Polarisation Thermo-Stimulé et CDTS: Courant de Dépolarisation Thermo-Stimulé) permettent entre autres de caractériser les espèces ioniques, d'obtenir leur température d'activation et leur énergie d'activation dans les verres de silice. L'analyse des courants thermo-stimulés est depuis longtemps très largement utilisée pour

étudier les mécanismes de transport et de diffusion d'ions et de l'orientation d'entités dipolaires dans les diélectriques. L'ensemble des mesures de courants dans les verres de silice effectué dans le cadre de ce travail de recherche s'appuie sur la méthode de courants thermo-stimulés. Les résultats de ces travaux sont présentés dans le chapitre IV.

La méthode des courants thermo-stimulés consiste à réaliser en général une rampe en température (polarisation suivie d'une dépolarisation de l'échantillon) tout en mesurant avec un ampèremètre suffisamment sensible le courant généré par la migration des espèces ioniques dans l'échantillon en fonction du temps.

Suivant l'énergie d'activation des porteurs de charges présents dans la matrice de l'échantillon des pics de courants sont détectés à la cathode lorsque la température augmente graduellement en présence du champ électrique externe appliqué. Dans un modèle à un seul porteur développé pour la silice amorphe, Godbout [27] démontre que les ions qui migrent dans la matrice obéissent à l'expression suivante :

$$\frac{k_B T}{e} \mu = v_0 \Delta z^2 e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (\text{III.1})$$

avec e la charge élémentaire, T la température absolue, μ la mobilité du porteur de charge, v_0 la fréquence d'essai de saut de l'atome piégé pour sortir du puit de potentiel où il se trouve. Δz est la longueur d'un saut d'un atome dans la silice, estimé à 0,5 nm. Le développement du modèle à un porteur est long et n'est pas un objectif de ce document. Le lecteur désireux maîtriser le modèle de migration ionique à un porteur dans la silice est prié de se référer à la référence [27]. A partir de l'expression (III.1) il est possible d'obtenir l'énergie d'activation E_a de l'espèce ionique qui a migré en mesurant la pente de la partie linéaire de la courbe obtenue en traçant le terme de gauche sur un graphique semi-logarithmique. Cette procédure revient à toute fin pratique à tracer une courbe d'Arrhenius à partir des mesures de courant recueilli à la cathode. Une fois l'énergie

d'activation d'un porteur de charge obtenue, on compare cette valeur aux valeurs disponibles dans la littérature pour identifier l'espèce ionique.

Nettoyage de pics

Il est possible que deux espèces ioniques distinctes présentes dans la matrice de l'échantillon aient une énergie d'activation ainsi qu'une température d'activation relativement proches. Dans une telle situation, la polarisation de l'échantillon lors d'une rampe de température produit un pic de courant plus large à la cathode pour une même température maximale de polarisation T_c . Dans certains cas, plusieurs pics de courant peuvent se chevaucher entièrement ou partiellement rendant plus délicate la procédure d'identification des espèces ioniques. L'utilisation de la méthode de nettoyage de pics ou polarisation fractionnée peut permettre de résoudre ce problème dans certains cas [35].

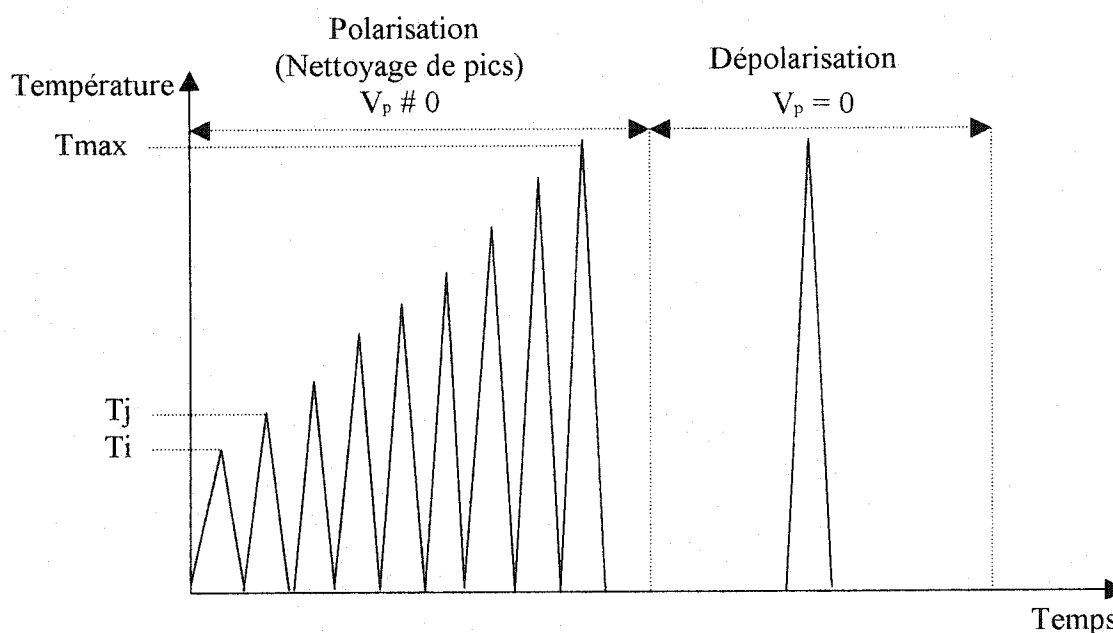


Figure III.5 Méthode de nettoyage pics selon la référence [35]. La vitesse de montée et de descente en température est fixée dans notre expérience à $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

La méthode de nettoyage de pics consiste à réaliser plusieurs polarisations successives de l'échantillon. Pour chaque nouvelle polarisation, la température maximale de l'échantillon est augmentée d'une valeur maintenue fixe $\Delta T = T_j - T_i$ qui définit la finesse de l'expérience. La figure III.5 décrit la méthode de nettoyage de pics. Après la réalisation de la dernière polarisation à la température T_{\max} , une dépolarisation à la température T_{\max} de l'expérience permet d'apprécier et de comparer le nombre de porteurs qui ont migré lors des différentes polarisations. L'application de la méthode de nettoyage de pics requiert en pratique une connaissance minimale préalable des zones de température où les espèces ioniques sont susceptibles de migrer. Par ailleurs la méthode est longue et éprouvante pour les matériaux qui sont soumis à de multiples variations de température. Certaines précautions doivent donc être prises afin de diminuer le risque de décharge électrique dans le système.

La méthode de nettoyage de pics permet de décomposer un unique pic de courant de polarisation en pics élémentaires. La finesse de la composition en pics élémentaires est fonction de la température et de ΔT . La décomposition en pics élémentaires permet d'avoir une meilleure précision dans la caractérisation des espèces ioniques qui migrent. Pour une température T_{\max} suffisamment élevée, la méthode permet d'établir une véritable carte des différentes températures d'activation des porteurs qui migrent dans l'échantillon.

III.3. Caractérisation optique par franges de Maker

Après poling d'un échantillon plan, la polarisation statique est orientée suivant un axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon (flèche rouge sur la figure III.6).

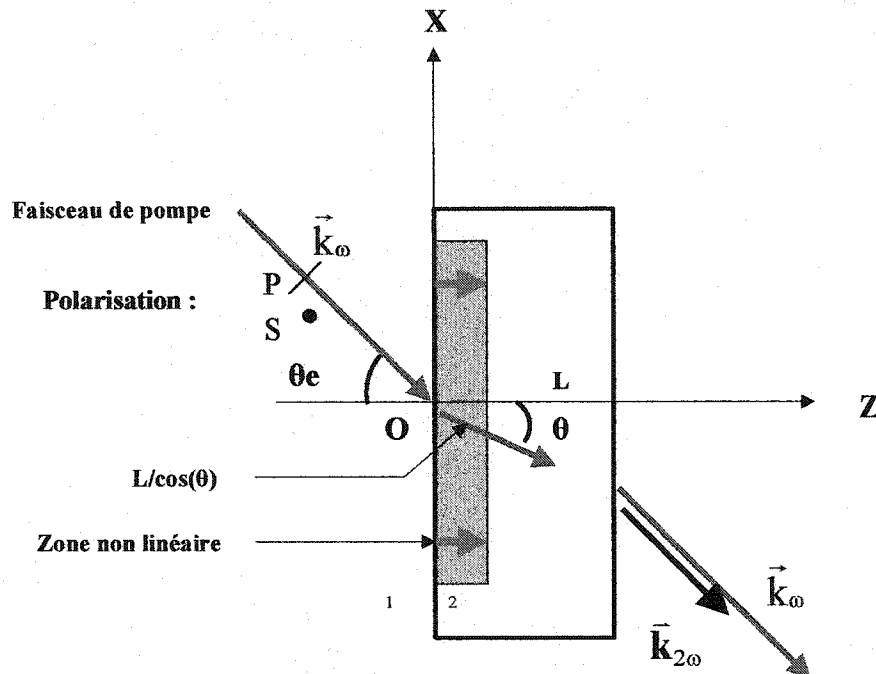


Figure III.6. Schéma de principe de la technique de frange de Maker. k_ω vecteur d'onde de la pompe et $k_{2\omega}$ vecteur d'onde de l'onde de second harmonique. En raison de la différence de fréquence ces deux ondes divergent légèrement. On néglige par la suite cette légère divergence. θ et θ_e sont les angles interne et externe de la pompe avec la normale z . Les chiffres 1 et 2 dénotent le milieu de propagation qui sont respectivement l'air et la silice. Les polarisation P et S correspondent respectivement à une polarisation transverse magnétique (TM) et transverse électrique (TE).

La zone non-linéaire active et adjacente à la surface anodique de l'échantillon est de faible épaisseur typiquement 10 à 15 μm . L'expérience consiste à injecter le faisceau de pompe à un angle d'incidence non nulle sur la surface comme montrée à la figure III.6. Le signal de second harmonique produit est en général oscillatoire. On appelle ce signal franges de Maker [36].

L'analyse des franges de Maker peut rapidement devenir très complexe. De nombreux travaux [15], [27] et [36] expliquent en détail la méthode. Dans ce mémoire, nous nous contenterons d'écrire l'équation modélisant la génération du signal de second harmonique. Le lecteur est prié de consulter ces références pour de plus amples informations.

Soit L l'épaisseur de l'échantillon et θ l'angle de propagation interne (voir figure III.6). Dans toute la suite de ce document nous considérons que le faisceau de pompe et l'onde de second harmonique généré sont colinéaires. De plus, nous plaçons nos propos dans le cadre du modèle de migration de charge ($\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)} \times E_{\text{stat}}$). Pour une polarisation P et en supposant que les tenseurs $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ possèdent la même symétrie dans le matériau, on démontre que la puissance de l'onde de second harmonique en fonction de l'angle interne et de la puissance de l'onde de pompe à la fréquence ω est donnée par :

$$P_{2\omega}(\theta) = \frac{\omega^2}{2\varepsilon_0 c^3 n_{2\omega} n_\omega^2} \frac{P_\omega^2}{\pi w_0^2} \tan^2(\theta) \left| \int_0^L dz \chi_{zzz}^{(2)} \exp(i \frac{\Delta k z}{\cos(\theta)}) \right|^2 T(\theta) \quad (\text{III.1})$$

P_ω, w_0 sont respectivement la puissance de l'onde de pompe et la section de l'étranglement maximal du faisceau. Δk est le désaccord de nombre d'onde entre l'onde de pompe et l'onde de second harmonique définit par :

$$\Delta k = \frac{4\pi}{\lambda_\omega} [n_{2\omega} - n_\omega] \quad (\text{III.2})$$

où λ_ω est la longueur d'onde de pompe, n_ω et $n_{2\omega}$ respectivement l'indice de réfraction de l'onde de pompe et l'onde de second harmonique. Les angles interne et externe sont liés par la relation de Snell-Descartes.

$$\sin(\theta) = \frac{1}{n_\omega} \sin(\theta_e) \quad (\text{III.3})$$

L'angle du faisceau de pompe avec la surface de l'échantillon est limité par les réflexions de Fresnel. Il en résulte qu'une correction s'impose. Pour la polarisation P du faisceau de pompe le coefficient de transmission s'écrit :

$$T^P(\theta) \approx 64 \cdot \frac{n_o^2}{n_{2\omega}} \cdot \frac{\sin^2(\theta_e) \cdot \cos^4(\theta_e) \cdot \sin^4(\theta) \cos^2(\theta)}{\sin^6(\theta_e + \theta) \cdot \cos^6(\theta_e - \theta)} \quad (\text{III.4})$$

Notons que l'équation III.4 tient compte aussi de la correction d'aire effective dans l'échantillon. Enfin on démontre que pour une polarisation de signal pompe P ou S, le signal de second harmonique généré est polarisé P.

Montage de caractérisation optique

Le montage utilisé pour la caractérisation optique par franges de Maker est présenté à la figure III.7 ci-dessous. La mesure consiste à injecter une onde de forte amplitude Q-commutée perpendiculairement à la surface de l'échantillon, puis à enregistrer le signal de second harmonique généré en faisant varier l'angle d'incidence θ_e (angle externe) du signal de pompe avec la face d'entrée de l'échantillon (voir figure III.6).

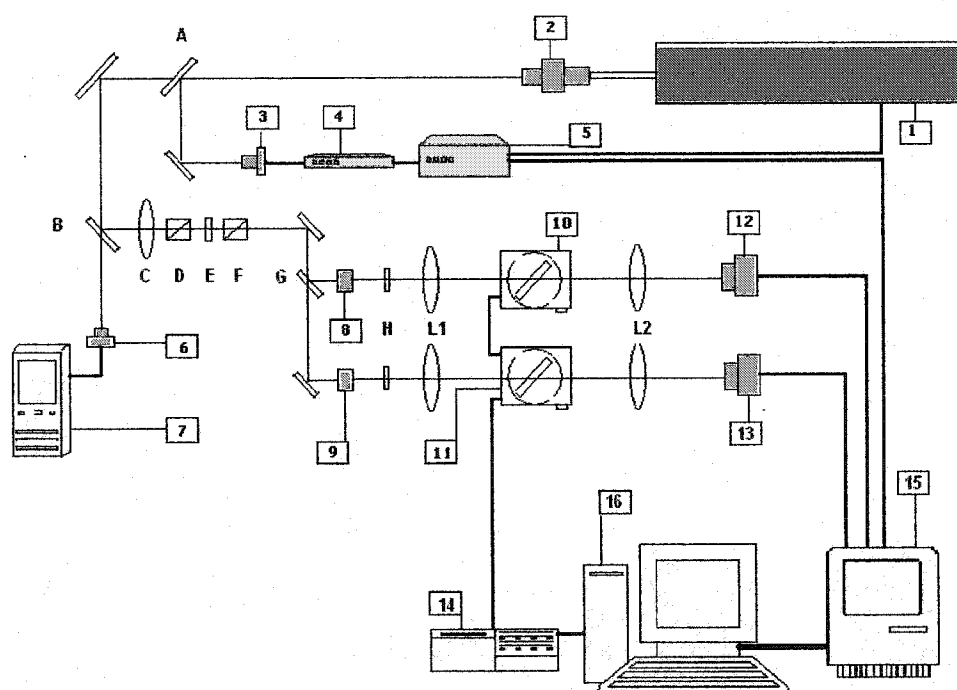


Figure III.7. Schéma du montage de caractérisation optique par franges de Maker. 1: Laser Nd : YAG (1064 nm); 2 : Isolateur optique A : Miroir réfléchissant (99%) 3, 4, : Système de photodétection rapide Antel (Optronics ltée); 5 : Unité de contrôle du Q-switch; B : Miroir réfléchissant amovible; 6, 7 : Détecteur et puissance-mètre de la marque Ophir; C : Lentille collimatrice; D, F : Cubes polariseurs 8, 9 : E : Lame demi-onde; G : Miroir séparateur 30-70% H : filtre de 532 nm; L1, L2 : Lentilles convergentes de focale 10 cm; 10 : Moteur de rotation contrôlé par ordinateur avec lame de quartz de référence; 11 : Moteur de rotation contrôlé par ordinateur avec échantillon de silice; 12, 13 : Photomultiplicateur; 14 : Contrôleur 4 axes des moteurs de rotation; 15 : Oscilloscope digital de YOKOGAWA 500MHz; 16 : Ordinateur PC avec programme d'acquisition Labview.

L'onde de pompe injectée dans l'échantillon provient du laser Nd : YAG, opéré en mode Q-commuté avec des impulsions d'une largeur de 200 ns avec un taux de répétition de 1kHz. La puissance moyenne en mode Q-commuté est de l'ordre de 1,5 W. La ligne de référence permet d'accroître la qualité des mesures en offrant pour chaque point de mesure effectuée sur l'échantillon, une valeur de référence d'un signal de second harmonique provenant d'un cristal quartz connu.

Conclusion

Les deux montages décrits plus haut ainsi que les techniques de préparation des échantillons vont nous permettre de réaliser l'étude de la migration de charges dans la matrice du verre, de créer puis de caractériser la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 à basse et à très haute température. Le chapitre suivant présente une partie des travaux réalisés dans le cadre de ce travail de recherche.

Mais avant de présenter cette étude, il est nécessaire de rappeler les éléments fondamentaux du modèle de charge d'espace développé pour expliquer la création de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 induite dans la silice amorphe lors du poling thermique.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE LA CRÉATION DE LA SUSCEPTIBILITÉ NON-LINÉAIRE D'ORDRE 2 À HAUTE TEMPÉRATURE DANS LA SILICE AMORPHE

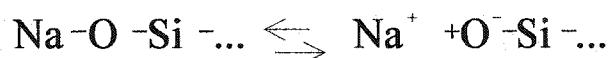
Introduction

Le modèle discuté plus bas a pour fondement les travaux de Proctor et al. [21] publiés en 1959. Ces travaux démontrent que la conduction électrique dans les verres de silice est essentiellement générée par la migration ionique. Cette distribution ionique crée un champ électrique permanent non uniformément distribué dans le volume de l'échantillon. Ces travaux démontrent aussi que ce champ ainsi construit est maximal proche de la face anodique de l'échantillon.

L'amplitude de l'onde de second harmonique générée étant fonction de l'amplitude du champ électrique instauré dans l'échantillon, il importe donc de bien comprendre les mécanismes physiques qui conduisent à sa création. Ce chapitre présente succinctement les résultats fondamentaux du modèle de charges d'espace développé pour expliquer la création du $\chi^{(2)}$. C'est aussi l'occasion pour nous d'écrire les expressions de base qui vont nous permettre de discuter les résultats expérimentaux.

IV.1 Modèle de migration ionique

On suppose l'existence de deux types de porteurs de charges qui sont susceptibles de se dissocier de la matrice de la silice puis de migrer sous l'action d'un champ électrique externe. Ce sont respectivement des porteurs négatifs et les porteurs positifs. Les porteurs négatifs qui sont plus gros sont associés à la matrice du verre, tandis que les porteurs positifs sont généralement associés aux ions alcalins qui sont répertoriés dans le tableau III.1. Les plus mobiles sont le sodium, le lithium et le potassium. Ce sont aussi les plus petits. Ce sont eux qui participent majoritairement à la migration ionique. Sachant qu'un ion Na^+ présent dans la matrice remplace un pont oxygène pour constituer une liaison pendante on peut supposer que les cations subissent la réaction suivante avant de se mettre en mouvement dans la matrice.



Puisque l'échantillon contient des porteurs de charges qui se déplacent, il ne peut être qualifié comme étant un diélectrique parfait. La figure IV.1 illustre la configuration de l'échantillon pour le poling thermique. Dans cette configuration, le sens du mouvement des ions est positif de l'anode à la cathode. L'axe de déplacement (Oz) a pour origine le point O de la surface de l'échantillon en contact avec l'anode et est dirigé vers la cathode. Le champ électrique interne est supposé colinéaire à (Oz). Il en résulte que l'amplitude du champ électrique est fonction de la position sur (Oz).

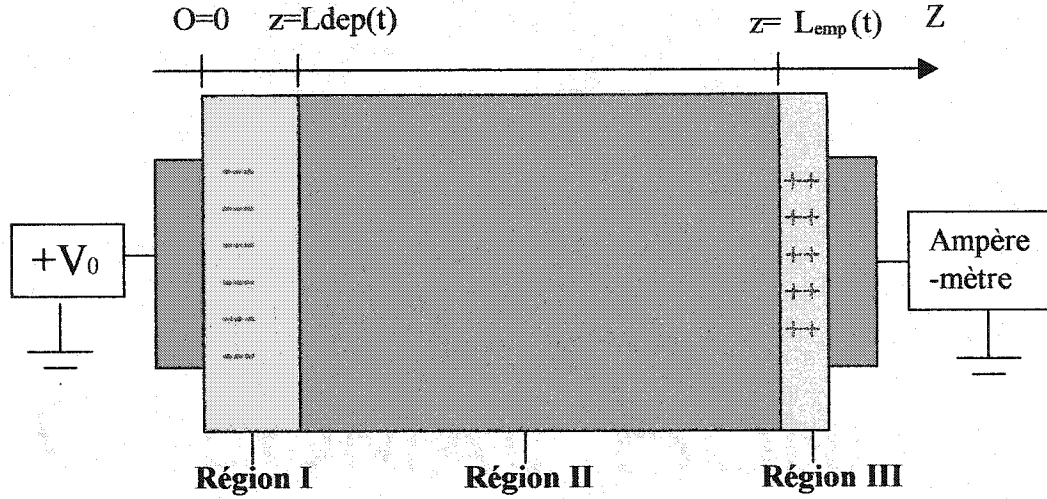


Figure IV.1. Modélisation (non à l'échelle) de la distribution des régions chargées dans une lame de silice polée thermiquement.

Sous l'application d'un champ extérieur suffisamment important, le déplacement des porteurs donne naissance à un courant ionique dans l'échantillon. Nous ne présentons ici que les éléments de base du modèle de migration de charges qui permettent de comprendre comment l'équation du champ électrique est construit pour l'état stationnaire dans les trois régions de l'échantillon modélisé à la figure IV.1 Le modèle est très largement discuté dans les références [15] et [27]. Le lecteur pourra trouver dans ces dernières le détail complet des calculs. La densité du courant totale J_T mesurée à la cathode est la somme de deux contributions soit la densité de courant dû au processus aléatoire de la diffusion J_D et la densité de courant créé par la migration des porteurs J_E .

$$J_E = p(\mu^+)E - n(\mu^-)E \quad (\text{IV.1.a})$$

$$J_D = - (D^+) \frac{\partial p}{\partial z} - (D^-) \frac{\partial n}{\partial z} \quad (\text{IV.1.b})$$

$$J_T = J_E + J_D \quad (\text{IV.1.c})$$

Avec μ^- , D^- , μ^+ , D^+ respectivement la mobilité et le coefficient de diffusion des porteurs de charges négatives et positives. Afin de parvenir à une expression permettant de déterminer l'évolution des concentrations dans le temps, il faut écrire l'équation de continuité pour les charges positives et négatives.

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\nabla \cdot J_T \quad (\text{IV.2.a})$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot J_T \quad (\text{IV.2.b})$$

En combinant (IV.1) et (IV.2) nous obtenons le système de deux équations aux dérivées partielles ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial p}{\partial t} = (D^+) \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} - (\mu^+) \frac{\partial (pE)}{\partial z} \\ \frac{\partial n}{\partial t} = (D^-) \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + (\mu^-) \frac{\partial (nE)}{\partial z} \end{array} \right. \quad (\text{IV.3.a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial p}{\partial t} = (D^+) \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} - (\mu^+) \frac{\partial (pE)}{\partial z} \\ \frac{\partial n}{\partial t} = (D^-) \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + (\mu^-) \frac{\partial (nE)}{\partial z} \end{array} \right. \quad (\text{IV.3.b})$$

Dans le système (IV.3) le champ E est la projection du vecteur champ électrique sur z , la direction de déplacement des ions. Par ailleurs, il faut supposer que le coefficient de diffusion ainsi que la mobilité des porteurs de charges positives et négatives sont indépendants de la profondeur z , dans l'échantillon. Autrement dit, ils sont indépendants de la densité volumique des différents porteurs de charges. De plus, la surface des électrodes est suffisamment grande comparativement à l'épaisseur de l'échantillon pour négliger les effets de bord.

L'énergie pour activer le processus de la diffusion et de la migration est apportée par la température qui joue le rôle de paramètre clé pour la cinétique de la réaction. Cette dernière n'est cependant pas explicitement écrite dans le système décrivant l'évolution du mécanisme. Toutefois, la mobilité ainsi que la diffusion sont fonction de la température du milieu. Ces deux variables sont liées par la température. Pour des températures

inférieures à la température de transition vitreuse du verre, selon Elliot [37] la mobilité est reliée à l'énergie d'activation E_A de l'ion et à la température par la relation suivante :

$$\mu = A.e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (\text{IV.4})$$

Dans cette dernière expression, A est une constante qui englobe les caractéristiques du piège dans lequel l'atome se trouve et de la fréquence moyenne de sauts effectués par ce dernier. Par souci de simplicité nous ne l'explicitons pas. k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue. La mobilité et le coefficient de diffusion sont reliés par la relation d'Einstein-Boltzmann. Pour les ions simplement chargés cette relation prend la forme ci dessous :

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{k_B T} \quad (\text{IV.5})$$

En supposant que la permittivité diélectrique de l'échantillon est homogène, le théorème de Gauss permet de relier le champ électrique interne présent dans l'échantillon et la concentration totale de charges présentes dans un élément de volume de l'échantillon.

La résolution du système d'équations aux dérivées partielles (IV.3) est complexe et longue. Une méthode de résolution graphique par essai erreur est présentée dans l'article original de Proctor et est reprise en détail par les références [15] et [27]. Pour ne pas alourdir le texte le lecteur est invité à s'y référer.

Le chapitre I a permis de mettre en évidence les trois familles de porteurs de charges qui participent à la migration ionique dans l'échantillon. Le système d'équations (IV.3) n'est valable qu'en supposant qu'une seule espèce ionique est impliquée dans le processus. L'élaboration d'un modèle analytique à plus d'un porteur n'a toujours pas été réalisée en raison des difficultés théoriques intrinsèques à la nature du problème. Toutefois, des

modèles numériques à plusieurs porteurs ont été élaborés et permettent d'étudier le processus de migration des espèces ioniques dans l'échantillon.

Pour résoudre le système d'équation IV.3 il est nécessaire d'établir des hypothèses simplificatrices. On suppose que seul l'ion le plus mobile soit le sodium migre sous l'action du champ externe appliqué. On suppose également que les anions plus gros sont liés fortement à la matrice du verre et participent à sa cohésion. Il en résulte que les ions négatifs n'interviennent pas dans le processus de migration ionique. Cela revient à poser :

$$(\mu^-) = (D^-) = 0 \quad (\text{IV.6})$$

Le système (IV.3) est immédiatement réduit à :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = (D^+) \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} - (\mu^+) \frac{\partial (pE)}{\partial z} \quad (\text{IV.7})$$

Pour décrire complètement le modèle, trois hypothèses fondamentales doivent être posées. Ces hypothèses expriment mathématiquement le cadre physique du modèle et sont décrites ci-dessous.

$$\int_0^L E dz = V_0 \quad (\text{IV.8.a})$$

$$\int_0^L (p - n) dz = (\rho^-) L \quad (\text{IV.8.b})$$

$$\left[D \frac{dp}{dz} - \mu E p \right]_{z=0, z=L} = 0 \quad (\text{IV.8.c})$$

La première hypothèse (IV.8.a) exprime que la chute de potentiel appliqué et distribué dans tout le volume de l'échantillon est égale à la tension appliquée. Il faut noter ici que cette hypothèse ne porte aucune restriction sur une distribution particulière du champ

électrique dans le volume de l'échantillon. La deuxième hypothèse (IV.8.b) établit que la densité de charges libérées dans l'échantillon reste constante et correspond à la densité moyenne de charges nette ρ dans l'échantillon. Enfin la dernière hypothèse (IV.8.c) exprime le fait que les porteurs de charges ne peuvent pas franchir la barrière que constituent les électrodes apposées sur les faces de l'échantillon. C'est l'hypothèse des électrodes bloquantes qui constitue un point d'amples discussions actuellement. Autrement dit, il n'existe pas de transfert d'ions ou de tout autre type de porteurs de charges entre les électrodes et l'échantillon et ce pour toutes les températures et toutes les tensions appliquées.

Désignons par N_0 le nombre de pièges ou d'entités susceptibles de libérer N_0 de porteurs de charges par unité de volume dans l'échantillon. Supposons de plus que ce nombre de charges soit suffisamment important pour créer un champ électrique interne capable de compenser le champ électrique externe appliqué. Ainsi juste avant l'application de la tension nous considérons que la distribution des porteurs de charges est uniforme dans tout le volume de l'échantillon. L'échantillon est alors porté à la température de poling. Dès l'application d'une tension suffisante les ions positifs migrent vers la cathode laissant une région déplétée proche de l'anode. Progressivement ces ions qui ont migrés traversent le volume de l'échantillon et s'empilent sur une mince couche proche de la cathode.

Trois régions prennent ainsi naissance et sont représentées sur la figure IV.1. La première région notée I proche de l'anode est le siège d'une déplétion ionique presque totale. Cette zone est peuplée d'ions négatifs issus de la séparation des porteurs de charges positives avec les atomes d'oxygène de la matrice. Elle est donc fortement chargée négativement. Plus en profondeur la deuxième zone notée II est considérée neutre, le champ électrique y est considéré nul. Toute la dynamique du modèle repose sur l'évolution de la frontière entre la région I et la région II d'abscisse $L_{dep}(t)$, puis de la frontière entre la région II et

la région III d'abscisse $L_{\text{emp}}(t)$ lorsque le champ externe est appliqué. La première frontière se déplace en direction de la région II augmentant ainsi l'épaisseur de la couche I. La troisième zone très mince notée III est le siège d'un empilement ionique. Le champ électrique y prend une valeur non nulle. Le modèle pose que la déplétion de la couche I est totale sous l'action du champ externe et que les ions issus de cette région ont traversé presque la totalité de l'épaisseur de l'échantillon (la zone II) pour s'empiler près de la cathode.

A partir de la résolution de l'équation de Gauss dans chaque zone, il est possible d'établir une expression du champ interne en fonction de la position z dans l'échantillon. La forme de la frontière entre respectivement les zones I et II puis II et III n'est pas connue. En général on suppose une frontière ayant une pente abrupte dans la distribution de charges. Cette pente abrupte donne lieu à un profil de champ électrique triangulaire. On démontre que le champ électrique respectivement noté E_I , E_{II} , E_{III} pour chacune des trois régions de l'échantillon s'exprime par :

$$E_I = \sqrt{\frac{2N_0 e}{\epsilon_0 \epsilon_r} (V)} - \frac{N_0 e}{\epsilon_0 \epsilon_r} z \quad 0 < z < L_{\text{dep}}(t) \quad (\text{IV.9.a})$$

$$E_{II} = 0 \quad L_{\text{dep}}(t) < z < L - L_{\text{emp}}(t) \quad (\text{IV.9.b})$$

$$E_{III} = \sqrt{\frac{2N_0 e}{\epsilon_0 \epsilon_r} (V)} \quad L - L_{\text{emp}}(t) < z < L \quad (\text{IV.9.c})$$

avec e la charge élémentaire ϵ_r la permittivité diélectrique relative du verre et V la tension externe appliquée sur l'échantillon. Juste après l'application de la tension de poling le champ électrique créé par la déplétion ionique est maximal. Le modèle de migration de charge pose que la susceptibilité induite dans le matériau est le résultat de la combinaison du $\chi^{(3)}$ intrinsèque du verre et du champ électrique maximal pouvant être créé dans l'échantillon. Dans ces conditions le $\chi^{(2)}$ est donné par :

$$\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)} \begin{cases} \sqrt{\frac{2N_0 \mathbf{e}(\mathbf{V})}{\epsilon_0 \epsilon_r}} - \frac{N_0 \mathbf{e}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \mathbf{z} & 0 < z < L_{\text{dep}}(t) & \text{(IV.10.a)} \\ 0 & L_{\text{dep}}(t) < z < L - L_{\text{emp}}(t) & \text{(IV.10.b)} \\ \sqrt{\frac{2N_0 \mathbf{e}(\mathbf{V})}{\epsilon_0 \epsilon_r}} & L - L_{\text{emp}}(t) < z < L & \text{(IV.10.c)} \end{cases}$$

Par ailleurs notons que le $\chi^{(2)}$ suit le même profil triangulaire du champ électrique.

IV.1.2 Modèle à plusieurs porteurs

Le chapitre II a permis de voir que les verres commerciaux utilisés contenaient plusieurs familles d'ions alcalins. Bien que nous ayons posé plus haut comme hypothèse qu'une seule espèce ionique participerait à la création du champ électrique permanent dans l'échantillon, il est maintenant admis [26] que les ions potassium et lithium qui ont une énergie d'activation proche de l'ion sodium peuvent participer dans certains cas à la migration. Dans les sections suivantes nous allons voir que les courants mesurés à la cathode de l'échantillon présentent dans certains cas un comportement étrange. Il est possible que ces comportements étranges soient le résultat de la migration de plusieurs porteurs de charges. Jusqu'à maintenant aucun modèle analytique n'a été proposé pour tenir compte de cette possibilité. La situation est très complexe si bien que les efforts sont d'avantage tournés vers la simulation plutôt que l'obtention d'un modèle analytique.

Les simulations permettent de mettre en évidence certains mécanismes inaccessibles par l'expérience directe. Cependant, elles sont loin de pouvoir répondre aux questions formulées dans la section II.4 à savoir s'il existe une corrélation entre les températures de transformation structurelle des formes cristallines de la silice et la température optimale du poling thermique dans la silice amorphe. Grâce aux résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail de recherche, la section suivante apporte quelques éléments de réponse à cette question. Afin de ne pas transformer ce mémoire en recueil de courbes et de mesures, seuls certains résultats pertinents sont présentés.

IV.2 Résultats expérimentaux

Les travaux réalisés dans le cadre de cette maîtrise sont de trois ordres. Premièrement nous avons cherché à caractériser la migration des espèces ioniques sur une plage de température relativement étendue se situant entre 230°C et 800°C. Pour atteindre ce premier objectif, nous avons utilisé les deux techniques expérimentales qui ont été présentées au chapitre III soit les rampes en température et le nettoyage de pics. Deuxièmement, à partir des informations obtenues à la première étude, nous avons polé 15 échantillons plans à basse et à haute température à différentes tensions de poling et à différentes durées de poling suivant le protocole expérimental présenté au chapitre III. Pour finir, nous avons caractérisé optiquement les 15 échantillons polés afin d'observer et de comparer le comportement du signal de second harmonique produit par les échantillons polés à basse et à haute température.

Mise à part les expériences présentées, un certain nombre de familles d'expériences ont été réalisées mais ne sont pas discutées dans ce document. Ces familles d'expériences sont :

Famille d'expériences réalisées

1. Étude de l'influence de différentes méthodes de nettoyage des surfaces des échantillons et des électrodes sur les courants mesurés.
2. Analyse XPS de la contamination en surface des échantillons et des électrodes.
3. Étude de l'influence du recuit des échantillons à 350°C sur l'amplitude des courants mesurés à la cathode.
4. Étude de l'influence des courants de surface sur les courants de volume à basse et à haute température.
5. Rampe en température : basse et haute température.

6. Nettoyage de pics.
7. Nettoyage de pics avec gap à l'anode réalisé avec une fibre optique d'un diamètre approximatif de 125 μm .
8. Nettoyage de pics avec gap à l'anode réalisé avec un espacement de 10 μm .
9. Poling thermique à basse et à haute température.
10. Comparaison de deux méthodes de poling : application de la tension dès le début du chauffage et application de la tension à la température de poling à basse température (voir figure III.4).
11. Étude du courant de poling à basse et à haute température.
12. Caractérisation optique des échantillons polés par la technique des franges de Maker.

Ce document se devant être une synthèse, nous ne pouvant présenter et discuter tous les résultats obtenus à partir des expériences figurant dans la liste plus haut. Je ne présenterai que certains résultats qui à mon sens sont représentatifs des éléments que je retiens de cette étude. Les sections suivantes présentent les résultats obtenus avec les rampes en température, le nettoyage de pics avec et sans gap, le poling à basse et à haute température et la caractérisation optique des échantillons polés. De plus je ne ferai pas l'analyse des mesures de courant. Cette analyse sort largement du cadre de notre étude. Je me contenterai uniquement de commenter les résultats obtenus avec les rampes en température et le nettoyage de pics.

IV.2.1 Rampes de température

Myers [19] et Godbout[27] ont démontré que poler un échantillon qui a déjà été polé ne revenait pas nécessairement à poler un échantillon vierge. Afin de simplifier notre étude dans toutes les expériences réalisées tous les échantillons ont été utilisés une seule fois. Par ailleurs, nous avons recuit trois échantillons préalablement à 350°C sans tension afin de déterminer l'amplitude de la relaxation des charges lorsque la température des échantillons est progressivement élevée. Les courants maximaux mesurés sont toujours de l'ordre du pico-ampère soit 1000 fois plus petits que tous les courants mesurés dans nos expériences de polarisation. Il convient aussi de signaler que tous les échantillons utilisés sont du SuprasilTM 300 de la compagnie Hereaus Amersil. Les concentrations ioniques volumiques nominales sont regroupées dans le tableau III.1.

Les mesures de courants dit thermo-stimulés en polarisation (CPTS) permettent d'obtenir beaucoup d'information sur les processus de migration des charges. La méthode consiste à soumettre l'échantillon à une tension électrique constante alors que l'on élève graduellement la température. L'électrode de garde isole les courants circulant à la surface de l'échantillon qui pourraient masquer les courants de volume plus faibles qui résultent de la migration des charges dans la matrice du verre.

La figure IV.2 illustre la méthode employée. La figure IV.3 regroupe les résultats de 5 rampes en température effectuées sur deux échantillons à trois températures maximales : 350°C, 760°C et 790°C. Les courbes dénommées respectivement rampe 1, 2, 3 ont été effectuées sur le même échantillon (échantillon 1) l'une à la suite de l'autre sans sortir l'échantillon du montage et à la température maximale de 350 °C. Les rampes notées 4 et 5 ont été effectuées sur un autre échantillon (échantillon 2) de la même manière l'une à la suite de l'autre mais respectivement à 760°C et 790°C. Les figure IV.4 et IV.5 regroupent les mesures effectuées à basse température à 350°C et à haute température à 760°C et à 790°C.

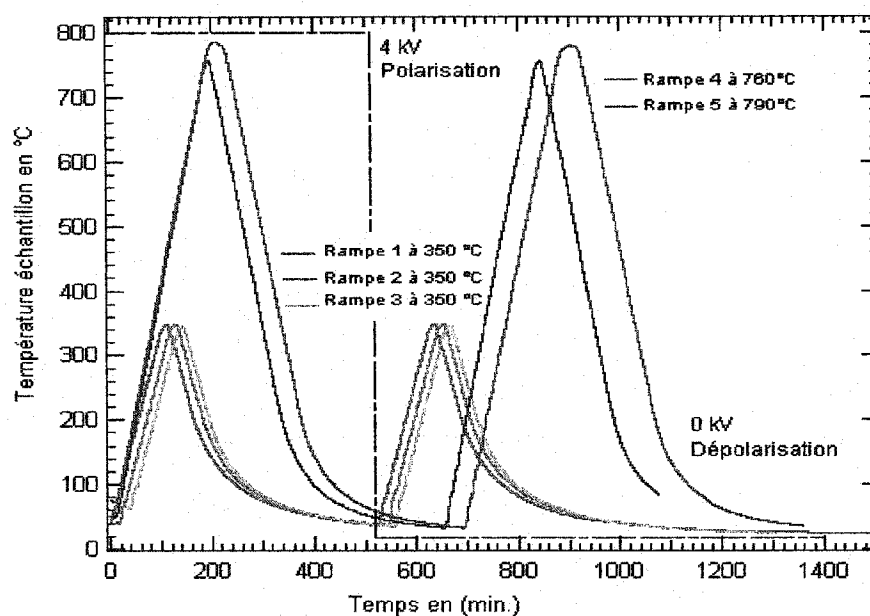


Figure IV.2. Profil des rampes en température. Application de 4kV à la température ambiante sur l'échantillon (en pointillé). Pour toutes les rampes, la vitesse de montée et de descente en température est de 3°C par minute.

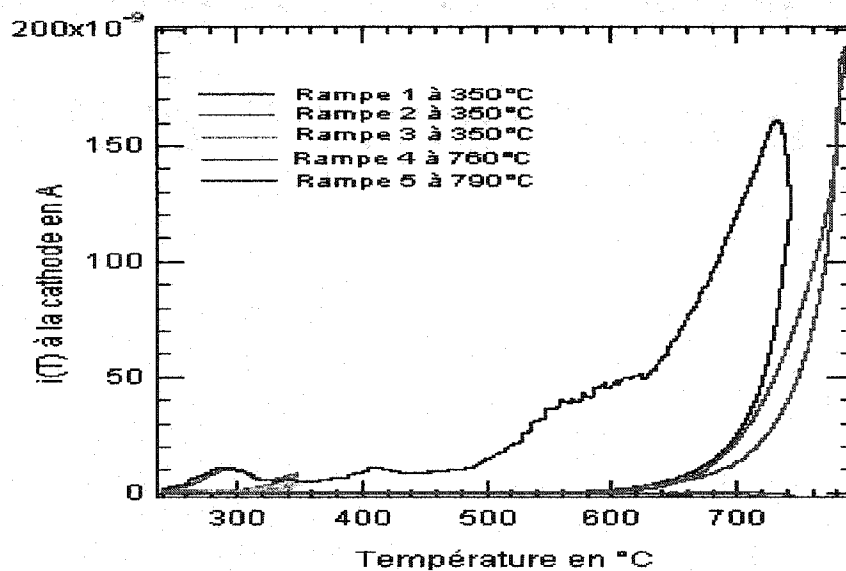


Figure IV.3. Courants de polarisation et de dépolarisation à 4 kV mesurés à la cathode.

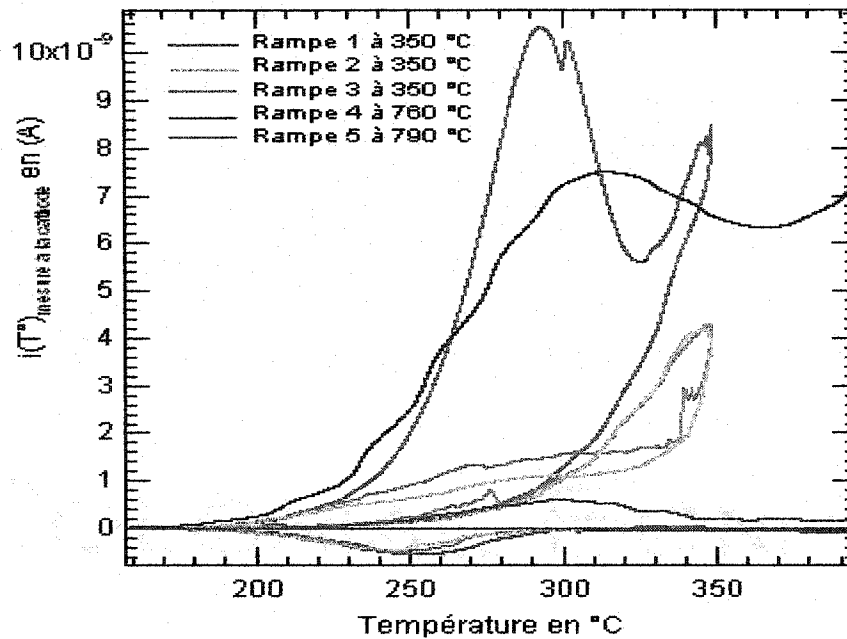


Figure IV.4. Courants CPTS et CDTS à 4 kV mesurés à la cathode et à basse température. Notons que tous les échantillons de toutes les expériences présentées ont été nettoyés préalablement suivant la procédure à l'annexe 1.

Polarisation

De ces courbes de nombreuses informations peuvent être extraites. Le nombre de porteurs, l'énergie d'activation, la mobilité, ainsi que les températures d'activation des différents types de porteurs peuvent être déterminées à partir de ces mesures. Les figures IV.3 et IV.4 démontrent comme attendu une augmentation du courant avec la température. Elles démontrent aussi que la température d'activation du processus de migration de charges sur tous les pics de courants produits lors de la polarisation des rampes se situe autour de 220°C. Ce résultat est observable pour les 5 rampes des 2 échantillons étudiés. En général, la méthode d'analyse des courants CPTS (Courant de polarisation thermo-stimulés), consiste à associer chaque pic de courant à un mécanisme,

ici la migration d'un type de porteur. Pour la rampe 1, le courant croît puis atteint un premier maximum à 280°C, puis ré-augmente à partir de 320°C pour atteindre un deuxième maximum à la température maximale de l'expérience, soit 350°C. Le premier pic de courant correspond à la migration du premier porteur vers la cathode qui atteint sa température d'équilibre à 280°C. À 320°C un deuxième porteur doit donc commencer à s'activer et devrait apparemment être rattaché à un pic de courant dont la température d'équilibre se situerait à une température plus élevée que 350°C. La charge totale mesurée lors de cette première polarisation est de 11,88 μC .

La même procédure expérimentale reproduite une deuxième et une troisième fois sur le même échantillon et successivement ne conduit pas exactement aux mêmes résultats. Les pics de courant des rampes 1 et 2 seaturent à 350°C qui est la température maximale des deux rampes. Le premier pic à 280°C observable sur la rampe 1 a disparu sur les rampes 2 et 3. La charge totale mesurée sur ces deux dernières courbes est respectivement de 4,55 μC et 3,95 μC . Elles sont donc relativement proches.

Étant donné que les ions qui se déplacent sont simplement chargés, il est possible d'estimer le nombre approximatif de porteurs qui ont migrés lors de la polarisation et de la dépolarisation. Le nombre approximatif de porteurs de charges s'obtient en divisant la charge totale mesurée en polarisation ou en dépolarisation par la charge de l'électron. Ainsi on obtient respectivement pour les rampes 1, 2, 3 : $7,41 \cdot 10^{13} / \text{cm}^3$; $2,84 \cdot 10^{13} / \text{cm}^3$; $2,46 \cdot 10^{13} / \text{cm}^3$. Le tableau IV.1, regroupe les charges mesurées en polarisation et en dépolarisation pour les rampes 1 à 5. On remarque que les charges mesurées en polarisation sont en moyenne 10 fois plus élevées que les charges mesurées en dépolarisation (tableau IV.1).

Dépolarisation

La dépolarisation (CDTS Courant de Dépolarisation Thermo-Stimulé) consiste à chauffer l'échantillon à une température donnée à tension nulle et après la polarisation. Cette expérience conduit dans le cadre de notre expérience à une redistribution du premier porteur plus rapide, sans déplacement observable du deuxième porteur plus lent. Le premier porteur se redistribue dans l'échantillon de manière à diminuer le champ électrique qui a été créé lors de la déplétion de la couche anodique. La charge totale mesurée en dépolarisation pour les trois premières rampes (1, 2, 3) est quasiment identique et se situe autour de $2,5 \cdot 10^{-7}$ C. Les rampes à 760°C et à 790°C démontrent un comportement plus troublant que nous ne pouvons interpréter.

Le graphique à la figure IV.5 représente les courants mesurés à la cathode en fonction du temps lors de la polarisation. Le nombre de porteurs qui ont migrés lors de la polarisation est de $3,12 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ pour la rampe 4. En consultant le tableau III.1 nous observons que la concentration nominale d'ions sodium indiquée par le fabricant est de $1,6 \cdot 10^{15}$ ions/ cm^3 soit 3 fois moins que le nombre de porteurs mesurés en polarisation. De plus pour une cathode d'une surface de $1,2 \text{ cm}^2$ le volume sous les électrodes est de $0,014 \text{ cm}^3$ (l'échantillon a une épaisseur de $1,2 \text{ mm}$). Cela signifie que tous les ions sodium sont sortis du volume sous les électrodes lors de la polarisation. Par ailleurs, pour atteindre un nombre de porteurs de l'ordre de 10^{14} il faudrait extraire l'ensemble des porteurs dans la matrice dans le volume sous les électrodes. Ceci est pratiquement impossible dans le cadre de notre expérience. Alors d'où viennent ces charges ?

Toutes les charges mesurées en polarisation sur les rampes 1 à 5 sont d'une manière générale trop élevées. Cependant nous devons tenir compte de la présence du Li^+ et du K^+ qui sont susceptible de participer à la migration ionique et qui pourraient dans une certaine mesure, expliquer le surplus de charges observé.

Nous constatons aussi que la charge totale mesurée pour la rampe 1 est environ 2 fois plus grande que la charge totale mesurée pour les rampes 2 et 3 en polarisation. Nous n'avons pas pu déterminer l'origine de ces charges supplémentaires. Nous pouvons formuler l'hypothèse que la surface de l'échantillon vierge ou la surface des électrodes est le siège d'une contamination résiduelle en surface que ne permet d'enlever la procédure de nettoyage utilisée. La figure IV.6 ainsi que le tableau IV.1 démontrent que le courant en dépolarisation pour ces rampes a presque la même valeur. Les charges totales mesurées sont toutes de l'ordre de $2,5.10^{-7}$ C.

Courbes	Polarisation charge en C	Polarisation Nomb. porteurs/cm ³	Dépolarisation Charge en C	Dépolarisation Nomb. porteurs/cm ³
Rampe 1	$11,88.10^{-6}$	$7,41.10^{13}$	$2,35.10^{-7}$	$1,46.10^{12}$
Rampe 2	$4,55.10^{-6}$	$2,84.10^{13}$	$2,52.10^{-7}$	$1,57.10^{12}$
Rampe 3	$3,95.10^{-6}$	$2,46.10^{13}$	$2,79.10^{-7}$	$1,74.10^{12}$
Rampe 4	500.10^{-6}	$3,12.10^{15}$	20.10^{-6}	$1,28.10^{14}$
Rampe 5	400.10^{-6}	$2,49.10^{15}$	20.10^{-6}	$1,29.10^{14}$

Tableau IV.1 Mesure de charges des rampes en température 1 à 5. Notons que les rampes 1 à 3 sont produites sur l'échantillon A alors que les rampes 4 et 5 sont effectuées sur l'échantillon B.

Puisque les charges mesurées sont bien trop importantes pour provenir uniquement de l'échantillon nous devons admettre l'existence d'un mécanisme à l'extérieur de l'échantillon qui génère les charges supplémentaires observées. Cette constatation contredit l'hypothèse des électrodes bloquantes formulée plus haut qui stipule qu'aucune charge ne peut être introduite ou extraite de l'échantillon.

Remarques :

Un examen plus approfondi des rampes révèle un comportement étrange du courant recueilli à la cathode. Sur toutes les rampes en dépolarisation on constate un phénomène de rebond ou un changement de signe du courant juste avant et certaines fois juste après le pics de dépolarisation (figure IV.6). Jusqu'à maintenant nous n'avons toujours pas trouvé une explication satisfaisante capable d'expliquer l'inversion du sens de déplacement des charges à la cathode.

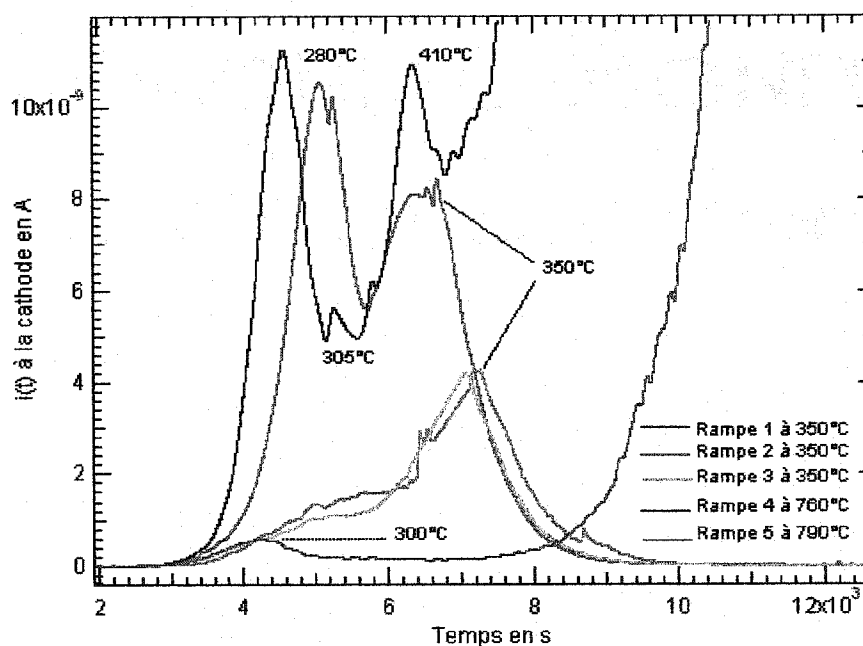


Figure IV.5. Courants de polarisation en fonction du temps. La vitesse de montée des rampes est toujours fixée à 3°C/min. La tension appliquée est 4 kV.

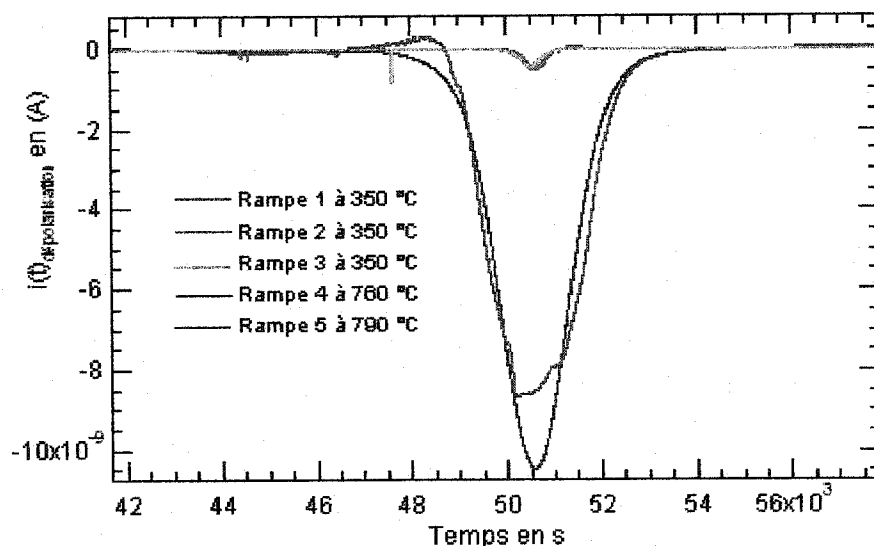


Figure IV.6. Courant de dépolarisation des rampes 1 à 5. Les pics de courants de dépolarisation des rampes 1, 2 et 3 ont été translatés sur l'axe des temps pour une meilleure représentation visuelle. La température de dépolarisation de ces courants est lisible respectivement sur les figures IV.4 et IV.5.

Observations

Toutes les rampes démontrent systématiquement des pics de déplacement de porteurs entre 280°C et 320°C. Les courants mesurés sur la rampe 4 de la figure IV.3 montrent une cassure nette autour de 580°C, 620°C. La méthode d'analyse classique des courants thermo-stimulés nous indique que ces pics de courant peuvent correspondre aux températures de migration d'un type de porteurs de charges qui migre dans la matrice sous l'influence de la température et du champ électrique externe appliqué.

Toutefois, cette température correspond à la température de transition allotropique de l' α -quartz en β -quartz des formes cristallines de la silice (voir figure II.4). Une corrélation doit donc exister entre la température de transition allotropique de la silice cristalline à 573°C et la température de migration d'une espèce ionique observable sur la figure IV.3.

Si cette corrélation existe à haute température il est fortement probable qu'elle puisse exister à basse température. En nous fondant sur cette observation, nous pouvons postuler que l'arrangement structural qui s'opère dans la matrice du verre à cette température de transition allotropique doit significativement influencer la migration des ions. Le mécanisme physique qui lie la migration ionique avec les modifications structurelle de la silice n'est cependant pas encore compris. Nous n'avons jusqu'à maintenant aucun modèle qui puisse nous permettre d'évaluer cette interaction.

Étude des énergies d'activation

Un modèle d'analyse microscopique de la migration des porteurs de charges dans la silice est présenté dans les travaux de Godbout [27]. À partir de ce modèle, nous pouvons extraire la dépendance du courant recueilli à la cathode par l'expression III.1. Cette mesure s'effectue sur les courbes de polarisation. Le graphique de la figure IV.7 présente un tel travail. L'ordonnée à l'origine permet d'estimer la fréquence d'essai de saut des ions. Cependant nous ne rentrerons pas dans l'analyse microscopique des courants ioniques thermo-stimulés.

La pente des courbes normalisées permet d'extraire l'énergie d'activation. Les 5 rampes donnent une énergie d'activation moyenne semblable comme le démontre la figure IV.7. La moyenne des énergies d'activation en polarisation à basse température et à haute température est d'environ 1,2 eV. Cette valeur concorde bien aux valeurs des énergies d'activation publiées dans la littérature pour les ions sodium Na^+ qui se situe autour de 1,4 eV.

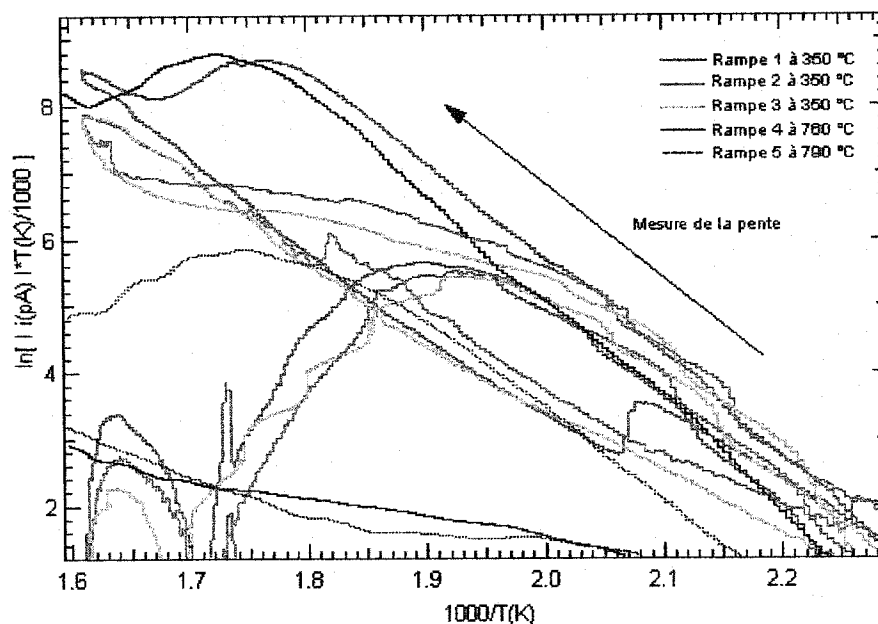


Figure IV.7. Courbes d'Arrhenius (semi-logarithmique) et énergie d'activation obtenues des 5 rampes en température normalisées selon l'équation III.1.

L'application de la loi de Gauss à partir des charges données dans le tableau IV.1 permet de vérifier la valeur des champs électriques maximaux (E_{\max}) pouvant être induit par la migration ionique. La surface A des électrodes étant de $0,144 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ et le champ de claquage de la silice est de l'ordre du 10^9 V/m , on déduit que la charge maximale Q pouvant être accumulée par les échantillons est de $5,47 \text{ } \mu\text{C}$ grâce à la relation :

$$E_{\max} = \frac{Q}{A \epsilon} \quad (\text{IV.12})$$

Dans ces conditions, le champ à la surface (E_{\max}) calculé à partir de l'équation IV.12 pour les rampes 2 et 3 est respectivement de : $8,54 \cdot 10^8 \text{ V/m}$, $7,41 \cdot 10^8 \text{ V/m}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les champs électriques attendus pour générer les effets optiques dans l'échantillon. Cela semble plaider pour la validité du modèle de migration de charges à basse température.

Comparativement à la charge maximale de $5,47 \mu\text{C}$ attendue, les courants mesurés pour les rampes 4 et 5 à haute température sont beaucoup trop importants en polarisation mais aussi en dépolarisation. Pour chacune de ces rampes, la différence de charges entre la polarisation et la dépolarisation est respectivement de $380 \mu\text{C}$ et de $480 \mu\text{C}$. De plus, la présence de cette forte charge en dépolarisation pour les rampes 4 et 5 en absence du champ électrique appliqué est un vrai mystère.

Constatations

Les rampes de température ont permis d'obtenir d'importantes informations sur le processus de migration de charges, mais ces expériences soulèvent aussi de nouvelles questions. Peut-on séparer les deux pics observés sur la rampe 1 avec une meilleure résolution ? D'où proviennent les charges excédentaires observées en polarisation sur les rampes 1, 4, et 5 ? D'où proviennent les charges en trop observées en dépolarisation sur les rampes 4 et 5 ? Quel est le mécanisme responsable des « rebonds » sur les mesures de courant en dépolarisation ? Pourquoi ne sont-ils pas observables en polarisation ?

Pour répondre à la question des charges excédentaires les d'hypothèses suivantes sur la source de ces charges peuvent être considérées:

Sources potentielles des charges excédentaires

1. Contamination en surfaces des échantillons et des électrodes
2. Courants parasites générés par le montage
3. Injection de porteurs de charges dans l'échantillon à la cathode ou à l'anode.
 - a. Injection ionique à l'anode. Le réservoir serait l'anode et (ou) l'interface échantillon-anode
 - b. Injection d'électrons à la cathode
 - c. Injection de trous à l'anode.

1. Contamination en surfaces des échantillons et des électrodes

Afin de tenter d'examiner cette hypothèse, une étude de contamination des surfaces des échantillons ainsi que des électrodes a été menée. L'analyse XPS a révélée la présence d'une légère concentration de carbone sur les surfaces des échantillons et des électrodes

après qu'ils ont été lavé suivant la procédure B présentée à l'annexe 1. Cette procédure de nettoyage employée pour laver les surfaces avant l'utilisation des échantillons est donc relativement performante dans le cadre de nos expériences. La contamination résiduelle après nettoyage des surfaces n'est peut être pas suffisamment importante pour expliquer entièrement le surplus de charges observées.

2. Courants parasites générés par le montage

Le montage de poling a été étudié et réalisé avec beaucoup de soins. Les matériaux employés pour isoler les fils mesurant les courants de surface et de volume sont des plus isolants disponibles sur le marché. La silice utilisée (Suprasil) a une permittivité relative de 3,7 tandis que le nitrate de bore employé a une permittivité relative de 4,6. Le circuit de mesure des courants dans l'enceinte à vide où les gradients de température sont les plus forts est réalisé avec un fil de platine. Les courants parasites générés par les différences thermiques sont donc minimisés. Le circuit pour la haute tension qui alimente l'anode est isolé de tout le montage pour des isolant ne nitrate de bore. La tension de fuite est donc fortement réduite même à haute température. Les cartouches chauffantes on été élaborées pour ne générer aucun courant de fuite mesurable avec nos instruments. Tous les éléments métalliques qui composent le montage et qui ne sont pas destinés à transporter la tension ou le courant sont reliés à la même masse. Il est donc peu probable que les courants en trop proviennent uniquement du montage. Cependant, en dépit de toutes ces précautions il est possible qu'une source de courant parasite non détectée puisse exister dans le montage. Nous ne pouvons affirmer avec certitude que le montage ne génère aucun courant parasite.

Étude de l'injection

Nous n'avons pas d'évidence claire que la source des charges excédentaires provient majoritairement d'une contamination en surface des échantillons et des électrodes ou de courants parasites générés par le montage. L'hypothèse d'injection de porteurs de charges comme des électrons à la cathode et des trous à l'anode doit être envisagée. Le phénomène d'injection de porteurs de charge dans des diélectriques est bien documenté [23]. Certains auteurs [27], [28], [38], [39] ont depuis longtemps émis l'hypothèse d'une injection d'espèces ioniques ou électroniques dans l'échantillon. Toutefois, les données ainsi que les preuves expérimentales qui permettraient de mieux comprendre le phénomène et les mécanismes impliqués dans le cadre du poling thermique sont jusqu'à maintenant peu nombreuses. L'injection de charges dans les diélectriques est un mécanisme qui dépend fortement de la température et de la tension appliquée. La technique du nettoyage de pics devrait nous permettre d'observer et d'estimer qualitativement les zones de température qui favorise l'injection. La section suivante présente les résultats obtenus avec la méthode de nettoyage de pics.

IV.2.2 Nettoyage de pics

Les rampes en température ont permis d'obtenir certaines informations sur le mécanisme de la migration de charges dans l'échantillon. Cette première étude tout en nous apportant certaines informations a surtout soulevé de nouvelles questions. Ainsi, la dépendance du courant de migration ionique aux températures de transition allotropique de la silice autour de 280°C et de 573°C doit être étudiée plus finement. L'emploi de la technique de nettoyage de pics devrait nous permettre premièrement de confirmer l'existence de cette dépendance et deuxièmement de la caractériser qualitativement.

La technique de nettoyage de pics est présentée au chapitre III. Rappelons qu'elle consiste à monter progressivement par un intervalle de température donnée la température maximale des polarisations successives. L'objectif est d'amener progressivement une espèce de porteur de charges proche de sa température de migration, de créer sa migration tout en restant en dessous de la température de migration d'une autre espèce ionique. Un bon compromis entre le temps nécessaire pour produire l'expérience et la finesse des résultats espérés a été fixé à 30°C. La figure IV.8 présente l'évolution de la température de l'échantillon pendant le nettoyage de pics.

Échantillons utilisés pour le nettoyage de pics.

Échantillon A : zone 300°C et zone 700°C

Échantillon B : zone 300°C et zone 573°C

Échantillon C : zone 300°C et zone 700°C (vérification des mesures sur A)

Échantillon D : zone 300°C et zone 573°C (vérification des mesures sur B)

Les mesures ont été produites sur quatre échantillons de Suprasil vierge. L'observation des rampes en température suggère l'existence d'un comportement étrange autour de 280°C et autour de 573°C. Ces deux températures sont connues pour être les

températures de transformation allotropique des formes cristallines de la silice. Afin de mieux confirmer la relation entre la température de transformation allotropique dans les formes cristallines et la migration ionique dans la forme amorphe de la silice nous organisons l'étude du nettoyage de pics autour de deux zones de température soit autour de 280°C et autour de 573°C.

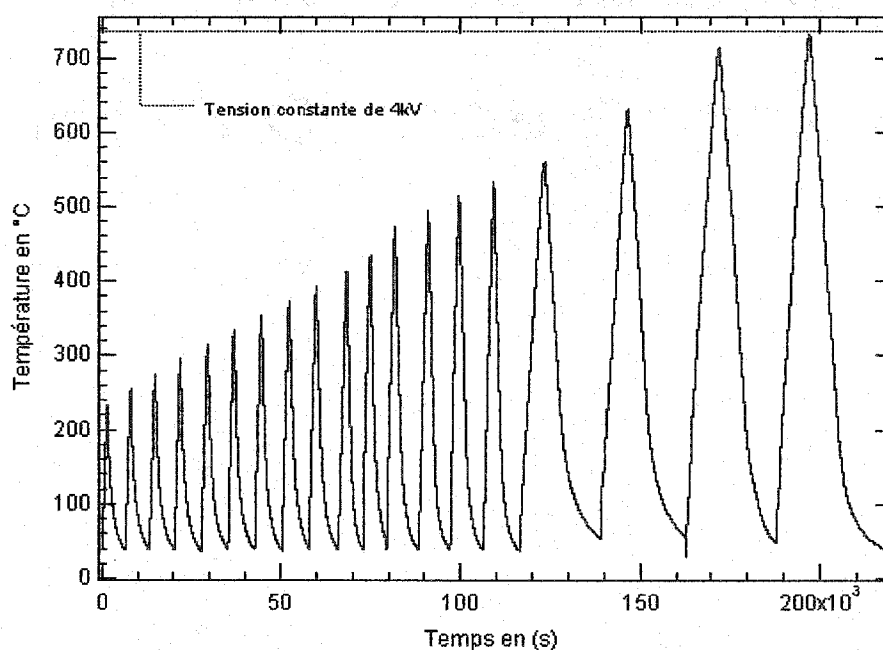


Figure IV.8. Température de l'échantillon pour le nettoyage de pics de courant. La vitesse de montée des pics de température est de 3°C/min. Les 4 derniers pics ont été d'avantage espacés en température. La tension de 4 kV est appliquée dès 25°C et est maintenue constante durant toute l'expérience. A la fin de l'expérience et à la température ambiante la tension est ramenée à 0 V.

Pour éviter les claquages l'échantillon A a été utilisé pour démontrer l'existence de la première et de la troisième fenêtre optimale de température de poling, tandis que l'échantillon B a été utilisé pour confirmer l'existence de la première fenêtre et pour révéler l'existence de la deuxième fenêtre. Enfin les échantillons C et D ont permis de vérifier les mesures effectuées sur les échantillons A et B. Afin d'alléger la présentation seules les mesures sur les échantillons A et B sont présentées. L'utilisation des

échantillons C et D permet de vérifier la reproductibilité de l'expérience qui est excellente. Les résultats sont beaucoup plus lisibles lorsqu'on représente les pics de courant mesurés en fonction du temps.

Notation

Sur les mesures réalisées, nous observons trois zones où le comportement du courant mesuré à la cathode passe par un minimum. Dans les pages suivantes sur les graphiques présentés, je définis et nomme ces trois zones de température comme étant des fenêtres optimales de température de poling. La justification de cette notation prend son sens dans la section ayant pour titre : caractérisation optique des échantillons polés à haute température. Notons aussi que ces trois fenêtres sont définies pour des températures en dessous de 800°C. Une étude à plus haute température pourrait peut-être révéler l'existence d'autres fenêtres optimales de température de poling.

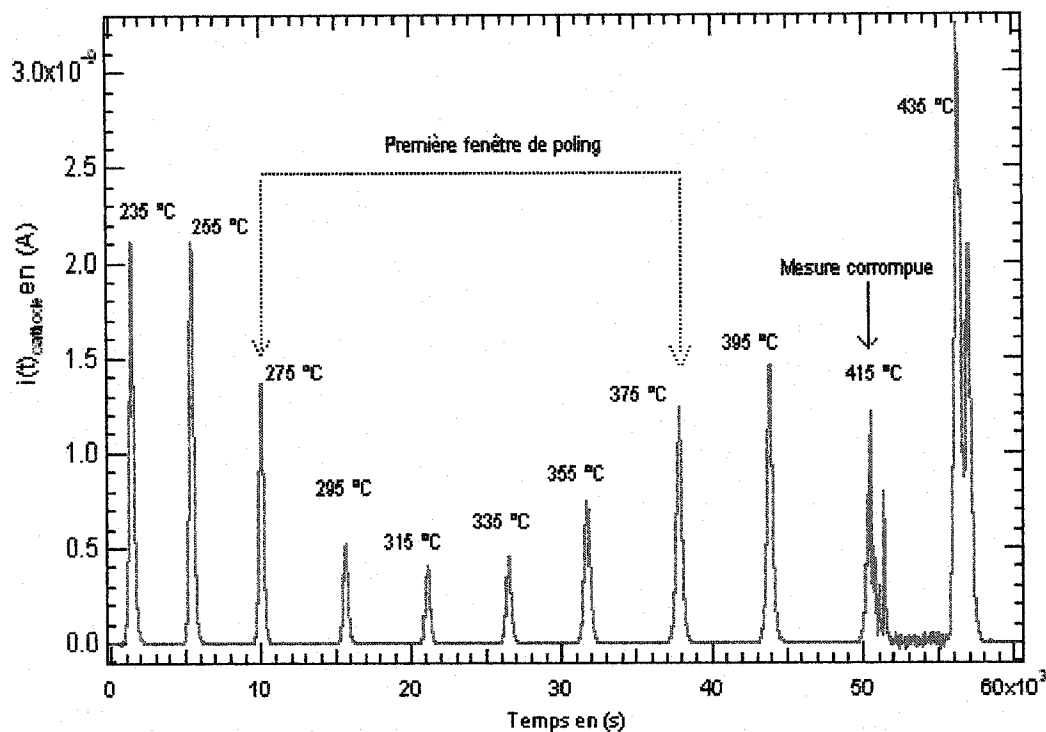


Figure IV.9. Première fenêtre de poling sur échantillon A. Le pic de courant mesuré à 415°C a été corrompu par une petite décharge électrique. Sa valeur n'est donc pas fiable. Notons que certains points sur l'axe du temps entre les pics lorsque le courant mesuré est proche de 0 pA ont été enlevés afin de permettre une meilleure présentation visuelle.

Pour des échantillons de silice amorphe de type Suprasil testés, je définis l'intervalle de température comprise entre 275°C et 375°C comme la première zone optimale de température de poling. C'est la zone où les pics de courant sont les plus faibles. Pour la silice testée cette fenêtre de température est centrée sur la température de transition allotropique de l' α -cristobalite en β -cristobalite qui se situe entre 275°C et 280°C.

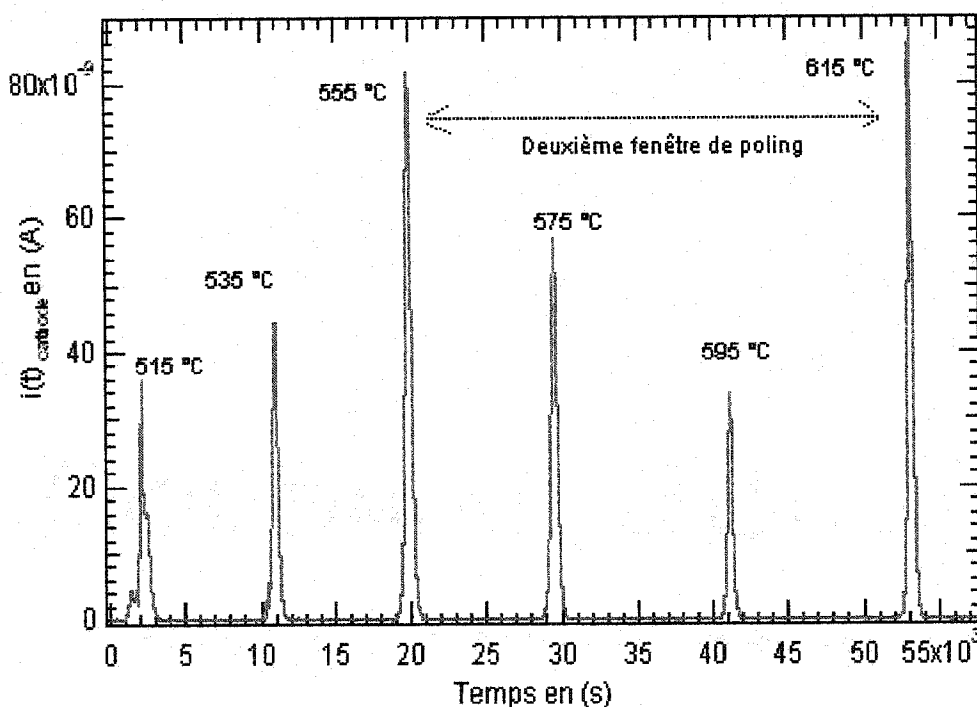


Figure IV.10. Deuxième fenêtre de température sur échantillon B. La tension appliquée est de 4 kV. La vitesse de montée est maintenue à 3°C/min. Seuls les pics entre 515°C et 615°C sont montrés. L'expérience reproduite sur l'échantillon D démontre une excellente reproductibilité de la méthode.

La figure IV.10 permet de mettre en évidence la deuxième fenêtre optimale de température de poling que je situe entre 555°C et 615°C, zone où le courant est à un minimum. Cette deuxième fenêtre est elle aussi centrée autour de la transition allotropique de l' α -quartz en β -quartz à 573°C. Notons qu'il faut corrélérer ces modifications structurales aux discontinuités à 280°C et à 590°C signalées sur la figure II.4.

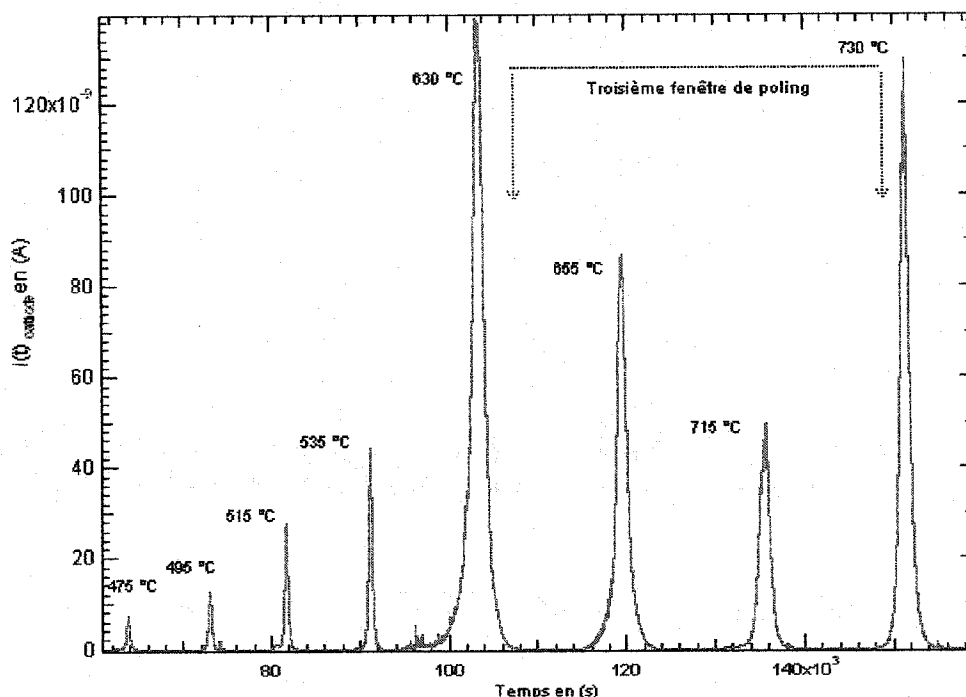


Figure IV.11. Troisième fenêtre de poling sur échantillon A. Passage direct de 535°C à 630°C. Les 8 derniers pics de l'expérience. La tension appliquée est toujours de 4 kV. Certains points sur l'axe des temps lorsque le courant mesuré est proche de 0 pA entre les pics ont été enlevés afin de permettre une meilleure présentation visuelle.

La figure IV.11 permet de définir la troisième fenêtre de température optimale de poling que je situe sur le graphique entre 630°C et 730°C. Remarquons que le pic à 730°C est légèrement plus faible que le pic à 630°C. Cela pourrait signifier que la fenêtre pourrait s'étendre bien au-delà de 730°C. Il n'existe à priori pas de transition ni allotropique ni reconstructive autour de 700°C. Cependant certains auteurs ont noté de légers changements dans le module d'élasticité et dans les propriétés optiques de la silice amorphe autour de 700°C [30] et [40]. La prochaine transformation reconstructive se trouve à 867°C. La corrélation entre minimum de courant et transformation-structurale

n'est donc pas directe. En polant deux échantillons à 750°C puis à 800°C, nous devrions être en mesure de mieux estimer l'étendue de la troisième fenêtre de température.

Il est possible d'obtenir directement l'évolution de la charge totale qui a migrée lors des différentes polarisations en intégrant le courant mesuré à la cathode par rapport au temps. La figure IV.12 représente ce travail. Deux régimes sont observables sur ce graphique. Le premier régime semble suivre une évolution de type racine carré alors le deuxième régime à partir de 395°C indiquée sur la figure semble être du type exponentiel. Notons que la charge mesurée sous le pic à 630°C de la figure IV.11 est de 250 μC et la charge totale mesurée entre les pics à 535°C et 615°C est de 120 μC soit approximativement deux fois moins. Cela suggère que l'injection joue un rôle fondamental dans la polarisation statique.

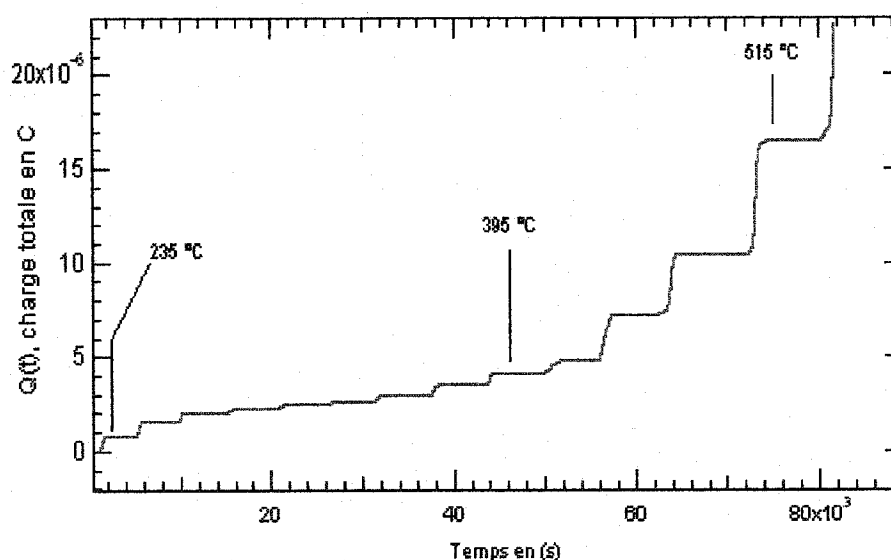


Figure IV.12. Mesure de la charge déplacée ou (et) injectée dans l'échantillon A pour la première fenêtre. Chaque plateau correspond à la charge contenue dans un pic de courant. La charge reste inférieure à 4,7 μC jusqu'à 395 °C donc plus petit que la charge maximale de 5,47 μC . L'augmentation très rapide de Q en fonction de la température est un signe de l'augmentation de l'injection.

Notons aussi que les énergies d'activation calculées à partir du nettoyage de pics sont l'ordre de 1,4 eV à 1,6 eV, soit le même ordre de grandeur que celle mesurées sur les rampes de température 1 à 5. Il en résulte que si une autre espèce migre à haute température, la mesure de l'énergie d'activation ne permet pas de la discriminer du sodium qui migre à basse température (entre 250°C et 300°C).

Nettoyage de pics avec espacement entre l'anode et l'échantillon.

Nous avons posé comme hypothèse pour expliquer le surplus de charges de la présence d'un bassin d'ions aux électrodes ou à la surface de l'échantillon. En insérant un léger espacement que nous appellerons « gap » entre l'anode et la surface de l'échantillon, nous devons être en mesure d'observer une modification dans la forme des courants mesurés à la cathode. En principe, la présence d'un espacement entre l'anode et la surface de l'échantillon entraîne une chute de potentiel dans le gap entraînant une diminution du champ électrique vu par les porteurs de charges dans l'échantillon. L'amplitude des courants mesurés dans ces conditions devrait être plus faible. Par contre la forme des courants et particulièrement la signature du courant autour de 300°C devrait être différente si l'hypothèse de la contamination en surface (anode et surface de l'échantillon) se confirme.

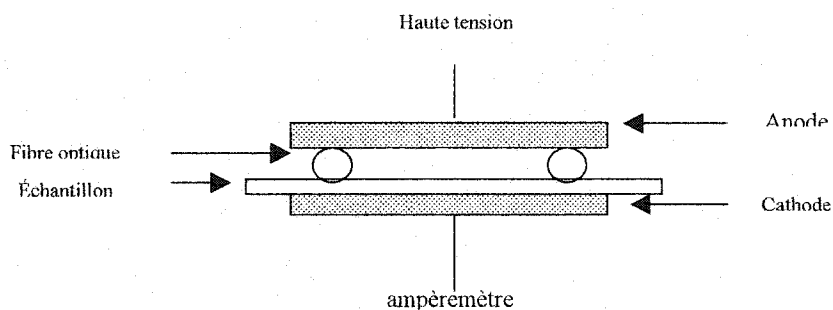
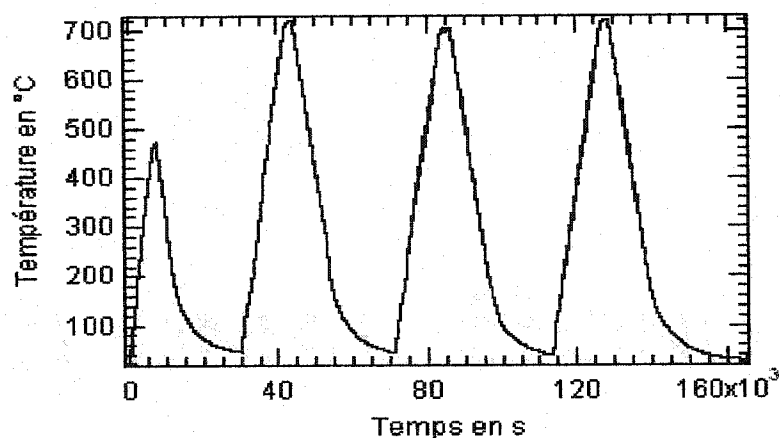


Figure IV.13. Les deux types d'espacements utilisés pour l'expérience de nettoyage de pics avec gap. Dans un premier temps une fibre de 125 μm est utilisée à l'anode de l'échantillon. Dans la deuxième série d'expérience un gap de 10 μm est directement construit dans une anode en acier inox poli et remplace donc la fibre optique.



**Figure IV.14. Température de l'échantillon. Nettoyage de pics avec gap de 125 μm .
La tension de 4 kV est appliquée à l'instant $t = 0$ s et est enlevée à $t = 100 \cdot 10^3$ s.
Échantillon vierge lavé suivant la procédure à l'annexe 1.**

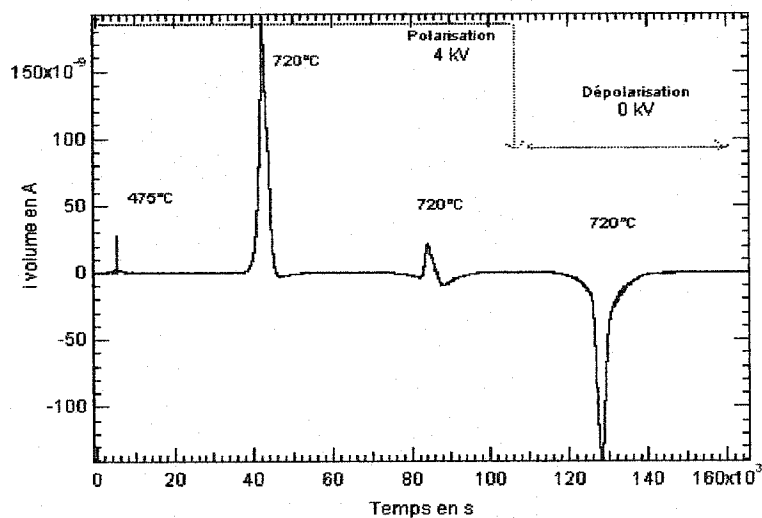


Figure IV.15 Courant mesuré lors de la rampe en température sur un échantillon vierge avec un gap de 125 μm à l'anode.

Gap de 10 μm inséré dans l'anode

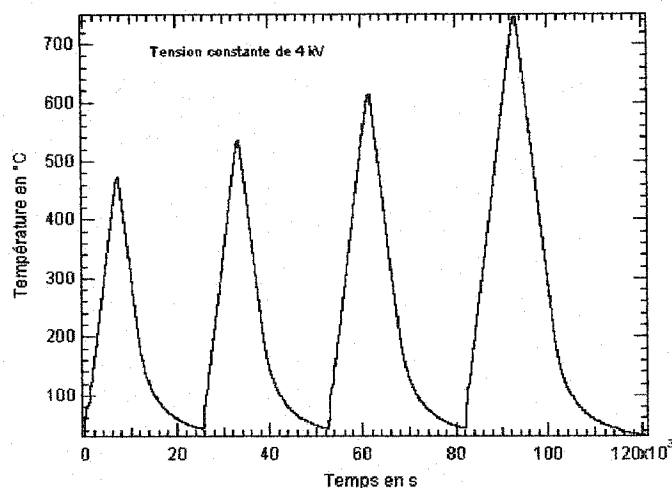


Figure IV.16. Température de l'échantillon pour l'expérience de nettoyage de pics avec un gap de 10 μm . La tension de 4 kV est appliquée du début jusqu'à la fin de l'expérience.

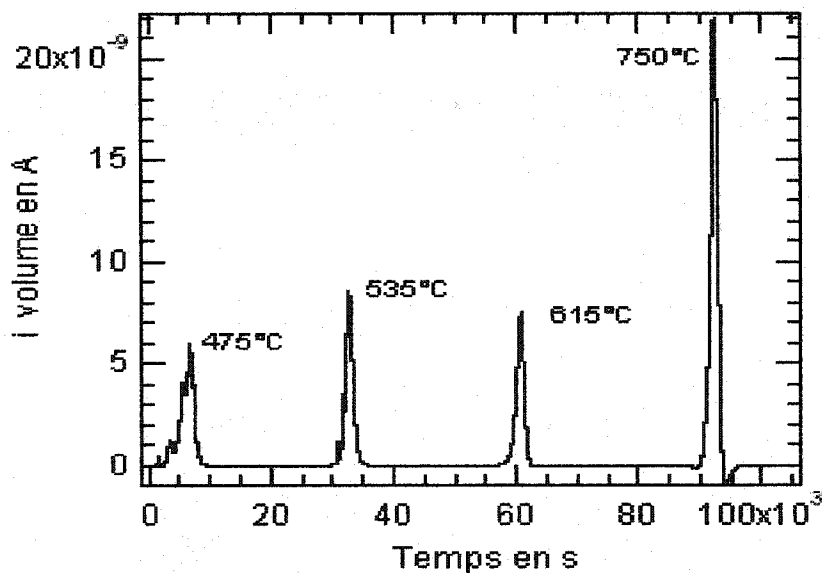


Figure IV.17. Courant mesuré avec le gap de 10 μm . La tension appliquée est de 4kV. La diminution du courant est perceptible sur la rampe à 615°C.

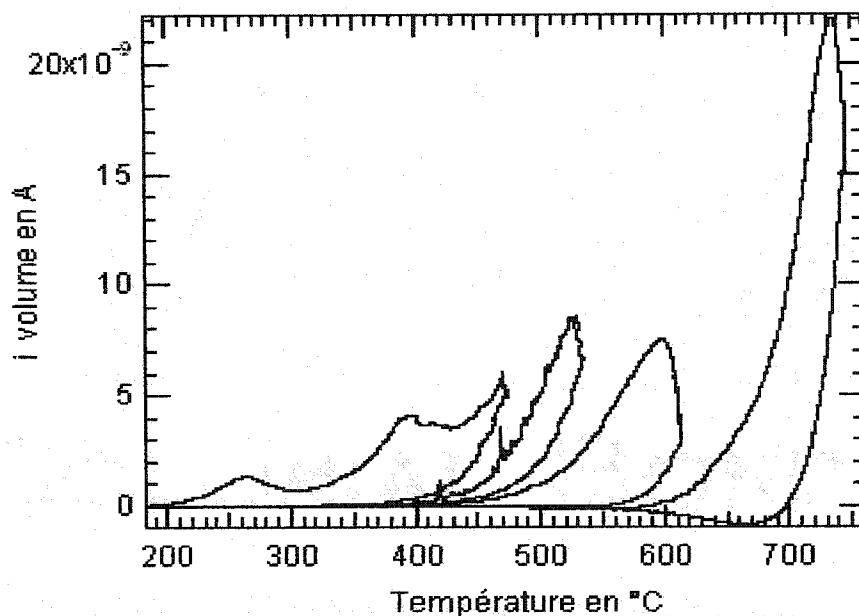


Figure IV.18. Courant mesuré avec le gap de 10 μm . Tension de 4 kV.

Les expériences de nettoyage de pics avec un gap de 125 μm et un gap de 10 μm n'étant pas les mêmes nous n'obtenons pas les mêmes résultats. La forme des courants obtenus sur la figure IV.15 est bizarre et n'a reçu jusqu'à maintenant aucune explication. Ce résultat ne nous permet pas de faire des corrélations claires avec les mesures effectuées avec l'expérience de nettoyage de pic sans gap discuté plus haut. Par contre l'expérience avec le gap de 10 μm est plus proche de l'expérience de nettoyage de pics sans gap. Les figures IV.17 et IV.18 montrent une diminution du courant entre 535°C et 615°C. Cette diminution est située dans la deuxième fenêtre optimale de température (figure IV.10). L'amplitude des pics de courant est cependant comme nous nous en attendions plus faible. Le premier pic de courant à 475°C est plus lisible sur la figure IV.18. Ce pic comprend en fait 2 pics de courants secondaires dont les températures maximales sont de 280°C et 380°C. Le minimum observable autour de 320°C a déjà été signalé sur les rampes 1 et 4. Ce résultat confirme une fois de plus qu'autour de 280°C le courant généré par la migration des espèces ioniques dans l'échantillon subit une importante modification. Enfin les pics de courant sont plus faibles car le gap produit une chute de

potentiel à l'anode. Il en résulte que le champ électrique effectif vu par les cations est plus faible et provoque donc la migration d'une plus faible quantité d'ions.

Proposition d'un modèle pour expliquer les observations expérimentales.

Les résultats obtenus des rampes en température et du nettoyage de pics sans gap et avec gap à l'anode suggèrent que la contamination en surface de l'échantillon ne peut expliquer entièrement la présence du surplus de charges mesuré à plusieurs reprises ainsi que la dépendance du courant de migration aux températures de transformation structurelle de la silice. L'hypothèse de courants parasites doit aussi être rejetée comme cause principale de la forme et de l'amplitude des courants mesurés.

Sous la base des observations faites plus haut, nous pouvons formuler raisonnablement l'hypothèse de la présence d'un mécanisme d'injection qui accompagne à tout instant le processus de migration des espèces ioniques dans l'échantillon. Sous cette hypothèse nous pouvons bâtir un modèle qualitatif qui peut être exprimé comme suit :

1. Lors du poling thermique, un mécanisme d'injection de porteurs de charges externes (ions, électrons ou trous) accompagne la migration des espèces ioniques dans la matrice de la silice. Ce mécanisme d'injection est fonction de la température, des paramètres physiques de la silice, de la tension appliquée sur les électrodes et du champ électrique existant aux interfaces échantillon et électrodes. Nous admettons de plus l'existence d'un champ de seuil soit à l'interface anodique soit à l'interface cathodique à partir du quel l'injection est favorisée.
2. La migration des ions est affectée lorsque la matrice de la silice subit une modification structurelle (transformation allotropique, transformation reconstructive, changement du module d'élasticité).

3. La migration des ions dans le verre engendre la création d'un champ électrique statique dans l'échantillon suivant les mécanismes décrits par le modèle de migration de charges. La distribution du champ électrique dans l'échantillon est construite suivant le modèle de migration de charge. De plus nous admettons qu'il existe un champ électrique aux interfaces anodique et cathodique de l'échantillon. A chaque instant, lorsque la tension de poling V_p est appliquée et pour toute distribution du champ électrique dans l'échantillon nous avons :

$$V_p = \int_0^L E \cdot dz \quad (IV.13)$$

Avec L l'épaisseur de l'échantillon.

4. Le champ électrique créé par la migration des charges adopte une distribution particulière qui fait chuter sous le seuil favorable à l'injection les champs électriques aux interfaces anodique et cathodique lorsque la température de l'échantillon est proche des températures de transformation structurelle. Le résultat observable est une diminution du courant mesuré à la cathode lorsque la température de l'échantillon est dans l'une des trois fenêtres de température. L'enveloppe formée en joignant les pics de courants sur les figures IV.9, IV.10 et IV.11 peut être vue comme une signature de l'évolution du champ électrique soit à la cathode ou à l'anode.

Notons que jusqu'à maintenant nos résultats ne nous ont pas permis de déterminer la nature des ions qui migrent à haute température ni les types de porteurs de charges qui sont impliqués dans l'injection.

Depuis la découverte du poling thermique, un grand nombre de groupes de recherche ont déployé beaucoup d'efforts et de ressources pour comprendre pourquoi le poling thermique donnait de meilleurs résultats autour de 275°C. Beaucoup d'indices portaient à

croire que l'injection (ionique ou électronique) jouait un rôle fondamental dans la chute de l'amplitude du signal de second harmonique ou du $\chi^{(2)}$ après 350°C. C'est la première fois que nous disposons de données expérimentales qui suggèrent l'importance de l'injection dans la migration ionique. C'est aussi la première fois au meilleur de nos connaissances que l'on observe une diminution du courant thermo-stimulé proche des températures de transformation structurelle de la silice amorphe dans le cadre du poling thermique.

IV.2.3 Caractérisation optique par franges de Maker des échantillons polés à haute température.

Pour compléter ce travail de recherche un dernier résultat fondamental reste à obtenir. Il nous reste maintenant à démontrer que les zones de diminution des pics de courant représentent effectivement des températures où le signal de second harmonique et potentiellement le $\chi^{(2)}$ induit dans l'échantillon est maximisé. Une première démonstration expérimentale est fournie par le chapitre I qui prouve qu'en dessous de 220°C et qu'au dessus de 350°C aucun signal de second harmonique détectable ne pouvait être généré dans l'échantillon (figure I.6). Or nous venons de voir que cette zone de température correspond à une région où le courant généré par la migration ionique passe par un minimum (voir figure IV.9). En nous basant sur cette observation et en nous fondant sur l'hypothèse d'une diminution de l'injection aux minimums du courant nous pouvons espérer que le poling dans les fenêtres optimales de température et particulièrement à haute température est favorisée. Cela revient à dire que si nous voulons maximiser l'amplitude du signal de second harmonique généré lors du poling thermique des échantillons de silice amorphe nous devons travailler proche des températures de transition allotropique de la structure où l'injection est minimisée.

Cette dernière section rassemble les résultats d'une étude systématique de poling thermique menée sur 15 échantillons de Suprasil vierges. L'amplitude du poling à basse température (300°C) est bien connue et largement documentée. La première étape de l'étude consiste à poler des échantillons à basse température soit autour de 300°C et à se servir de ce premier résultat comme référence pour comparer l'efficacité du poling dans la deuxième et la troisième fenêtre de température.

Le tableau IV.2 présente la liste des échantillons ainsi que les paramètres des expériences réalisées sur chaque échantillon.

Échantillon Suprasil 500 μ m	Paramètres de poling
Échantillon 1	T=300°C, Vp= 4 kV, Tp= 20 min.
Échantillon 2	T=300°C, Vp= 6 kV, Tp= 20 min.
Échantillon 3	T=300°C, Vp= 8 kV, Tp= 20 min.
Échantillon 4	T=590°C, Vp= 4 kV, Tp= 20 min.
Échantillon 5	T=650°C, Vp= 4 kV, Tp= 20 min.
Échantillon 6	T=750°C, Vp= 4 kV, Tp= 20 min.
Échantillon 7	T=800°C, Vp= 4 kV, Tp= 20 min.
Échantillon 8	T=590°C, Vp= 4 kV, Tp= 2 h..
Échantillon 9	T=590°C, Vp= 7 kV, Tp= 2 h.
Échantillon 10	T=590°C, Vp= 10 kV, Tp= 2 h..
Échantillon 11	T=700°C, Vp= 4 kV, Tp= 2 h..
Échantillon 12	T=700°C, Vp= 4 kV, Tp= 2 h..
Échantillon 13	T=700°C, Vp= 4 kV, Tp= 2 h..
Échantillon 14	T=590°C, Vp= 4 kV, Tp= 20 h..
Échantillon 15	T=573°C, Vp= 4 kV, Tp= 20 h..

Tableau IV.2. Liste des échantillons polés et paramètres de poling. Avant le poling les échantillons sont lavés suivant la procédure décrite à l'annexe 1.

Nous avons polés trois échantillons vierges à 300°C pour une durée de poling fixe de 20 minutes. La tension est choisie comme paramètre variable soit respectivement 4kV, 6kV, et 8kV. La figure IV.19 regroupe ces mesures. Notons que les échantillons ont été caractérisés avec le montage présenté au chapitre III. Toutes les puissances mesurées sont des puissances crêtes moyennes.

Caractérisation optique des échantillons polés à basse température, 1^{ère} fenêtre de température

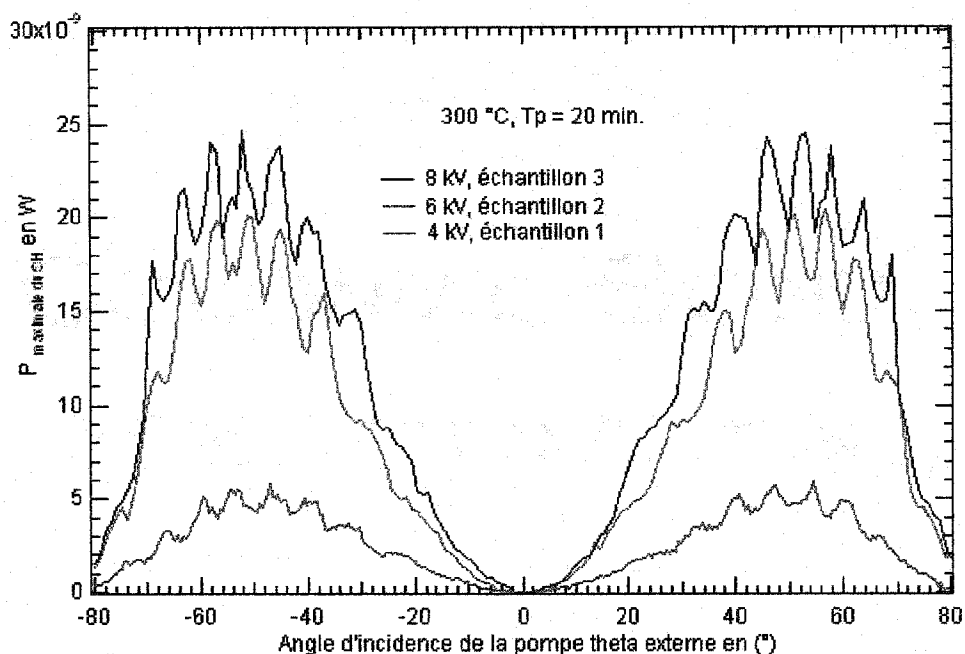


Figure IV.19. Franges de Maker des échantillons polés à basse température à 300 °C dans la première fenêtre de température optimale de poling.

La puissance moyenne de pompe sur chacun des échantillons 1, 2, 3 est respectivement de 193 mW 256 mW et de 252 mW. La pompe est gardée polarisée P, la durée moyenne des impulsions est de 170 ns avec un taux de répétition de 1 kHz.

Observations

Le signal de second harmonique généré augmente avec la tension appliquée. L'amplitude du signal de second harmonique augmente comme attendu lorsque la tension augmente, car la susceptibilité diélectrique de second ordre induite par le poling est une fonction de la tension appliquée. Ainsi le signal passe de 5 nW à environ 22 nW lorsque la tension

appliquée sur l'échantillon double. Pour toutes les courbes l'amplitude maximale est obtenue pour un angle compris entre 40° et 60° . Par la suite en raison des réflexions de Fresnel le signal diminue rapidement pour des angles plus élevés. Deux hypothèses ont été formulées par Y. Quiquempois, N. Godbout et al. pour expliquer la petite modulation observée sur le signal de second harmonique. Ces auteurs suggèrent que la présence d'un champ électrique créé à la cathode de l'échantillon pourrait induire cette modulation. Ils n'écartent cependant pas la possibilité de l'existence d'un champ électrique distribué dans le volume de l'échantillon qui pourrait dans ce cas aussi produire les petites modulations observées sur l'enveloppe du signal. Dans les deux cas, le résultat est la création d'une interférence entre les champs optiques de seconds harmoniques générés à différents endroits de l'échantillon qui conduit à la modulation observée.

Caractérisation optique des échantillons polés à haute température, 2^{ème} et 3^{ème} fenêtre optimale de poling

1- Variation du signal de second harmonique en fonction de la température

Les températures de poling sont choisies à l'intérieur de la deuxième et de la troisième fenêtre de température optimale de poling soit : 515°C , 590°C , 650°C , 750°C , 800°C . Les polings effectués en dehors des fenêtres à haute température produisent un signal de second harmonique plus faible. 6 échantillons ont été polés à 220°C , 400°C , 500°C et 630°C , soit en dehors des fenêtres optimales de poling. Le signal de second harmonique produit par ces échantillons est très faible et se confond à toute fin pratique avec le bruit du photomultiplicateur. Toutefois, ces polings et ces mesures optiques n'ont pas été reproduites. Une vérification est donc nécessaire. La tension de poling est fixée à 4 kV et la durée de poling T_p est de 20 minutes. Les résultats sont présentés sur le graphique à la page suivante.

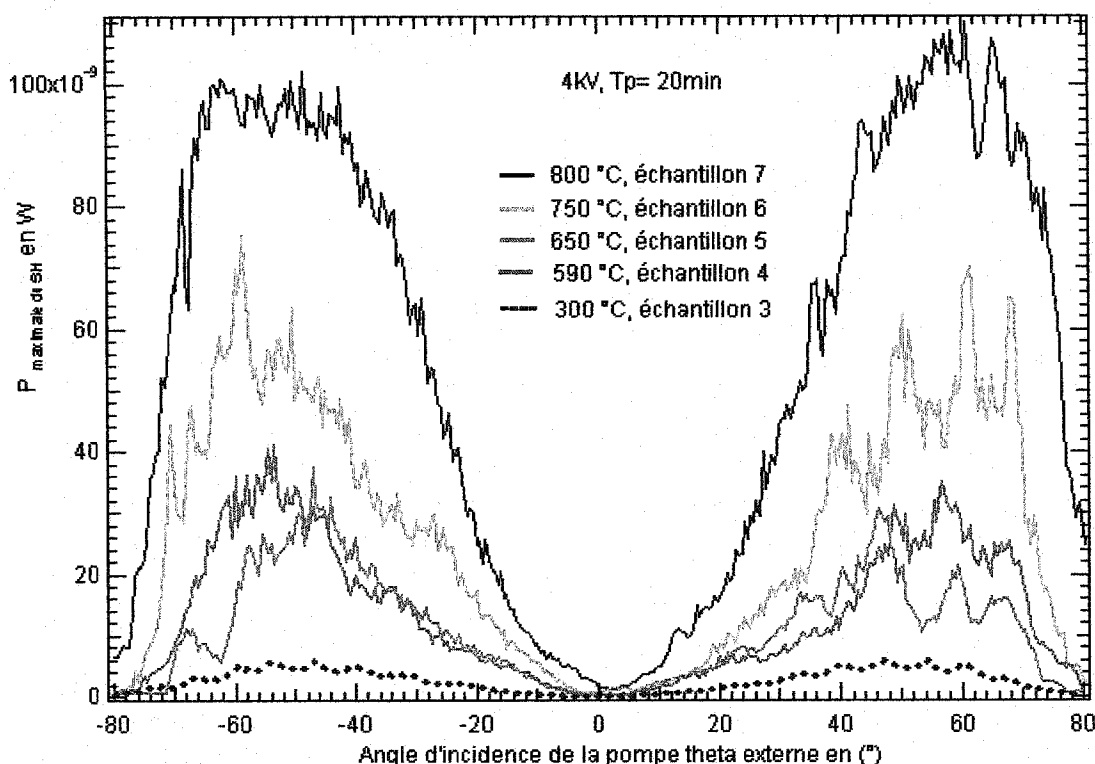


Figure IV.20. Franges de Maker des échantillons polés à haute température. A titre de comparaison, le signal de second harmonique obtenu à basse température, échantillon 1 polé à 4 kV est présenté en pointillé sur la figure. Il faut noter que la puissance de la pompe pour l'échantillon 1 est de 193 mW et que la puissance de pompe est de 200 mW pour les échantillons 4, 5, 6 et 7.

La figure IV.20 démontre que le signal de second harmonique produit est bien plus élevé pour les températures de 650°C, 590°C, 750°C, 800°C que pour les poling à basse température. L'amplitude maximale est obtenue pour des angles compris entre 40° et 60°. Nous pouvons rattacher le signal à 800°C à la troisième fenêtre de température. Des mesures complémentaires sont nécessaires pour déterminer plus précisément l'étendue en température de cette fenêtre.

2. Variation du signal de second harmonique en fonction de la tension appliquée

Caractérisation optique des poling à 590 °C

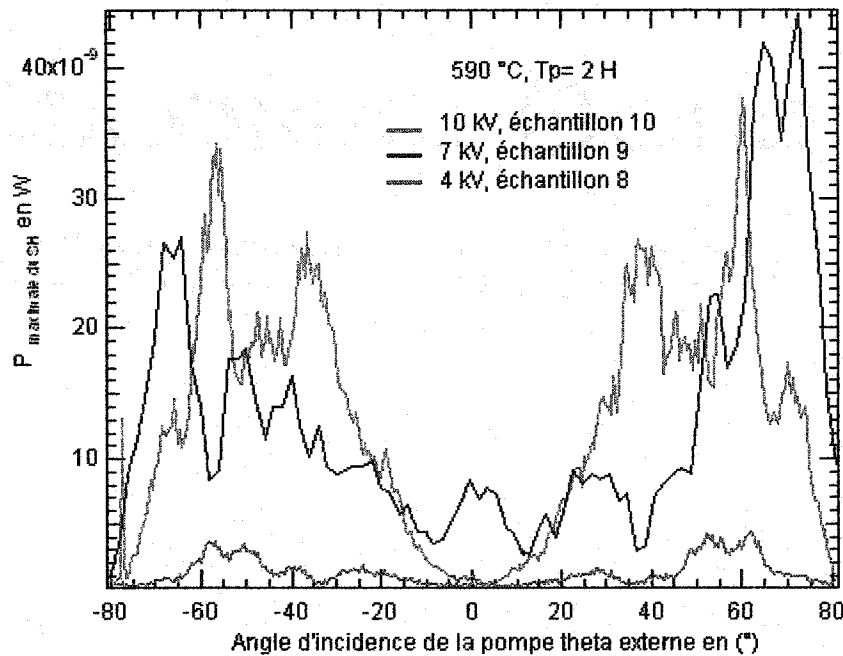


Figure IV.21. Poling dans la deuxième fenêtre de température à 590 °C. La durée du poling est de 2 heures. Le paramètre variable est la tension : 4, 7, 10 kV. La puissance de la pompe est toujours maintenue à 200 mW.

L'étude de la dépendance en tension du signal de second harmonique dans cette fenêtre n'est pas concluante. En dépit de la qualité faible des signaux obtenus, on constate toutefois que l'amplitude du signal de second harmonique augmente appréciablement lorsque la tension de poling augmente. L'amplitude maximale du signal passe de 6 nW à plus de 30 nW lorsque la tension augmente de 4 à 10 kV. Le signal obtenu de l'échantillon 9 ne présente pas la régularité observée sur les autres courbes. De plus il n'est pas symétrique. Ce genre de comportement est typique pour des échantillons dont les électrodes ne sont pas en excellent contact avec la surface de l'échantillon. Une preuve expérimentale directe permet de confirmer cette hypothèse. Si les électrodes et

surtout l'électrode anodique reste fortement collées après le poling on peut être certain que le contact entre l'échantillon et l'électrode est au moins de qualité optique. Dans ce cas le poling de l'échantillon est largement favorisé. Dans le cas contraire le signal de second harmonique présente les irrégularités semblables à celles visibles sur la courbe de caractérisation de l'échantillon 9. Il faut adjoindre à ces remarques la possibilité d'une erreur dans la caractérisation optique car les pics ne sont pas symétriques.

Caractérisation optique des poling à 700 °C.

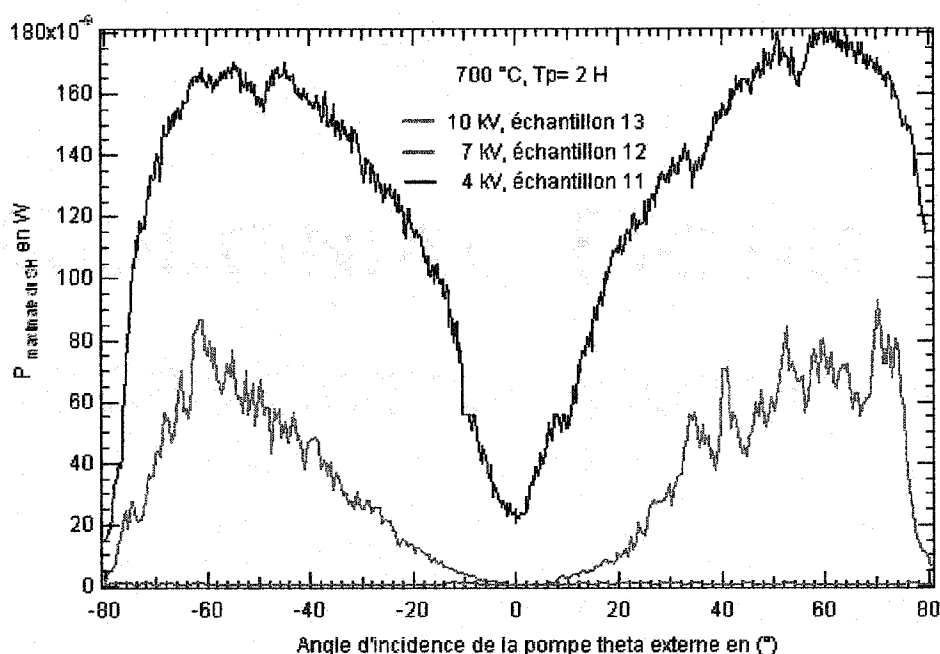


Figure IV.22. Poling à haute température dans la troisième fenêtre de poling (700°C). La durée de poling est de 2 heures. La puissance de la pompe est de 200 mW. Pour le poling à 10 kV le signal de second harmonique est nul. L'observation du courant de poling pour cette expérience démontre un fort courant à la cathode. Cela pourrait expliquer la faiblesse de la valeur du signal à plus haute tension. L'expérience n'a malheureusement pas été reconduite.

Le poling dans cette fenêtre de température est fortement favorisé car le signal obtenu est de plusieurs fois plus élevé que le signal produit par le poling dans la première fenêtre de

température (autour de 300°C) publié par la majorité des auteurs depuis une quinzaine d'années pour des échantillons polés dans les mêmes circonstances et caractérisés avec la même méthode.

3. Variation de la durée de poling : 20 min, 2 h et 20 h.

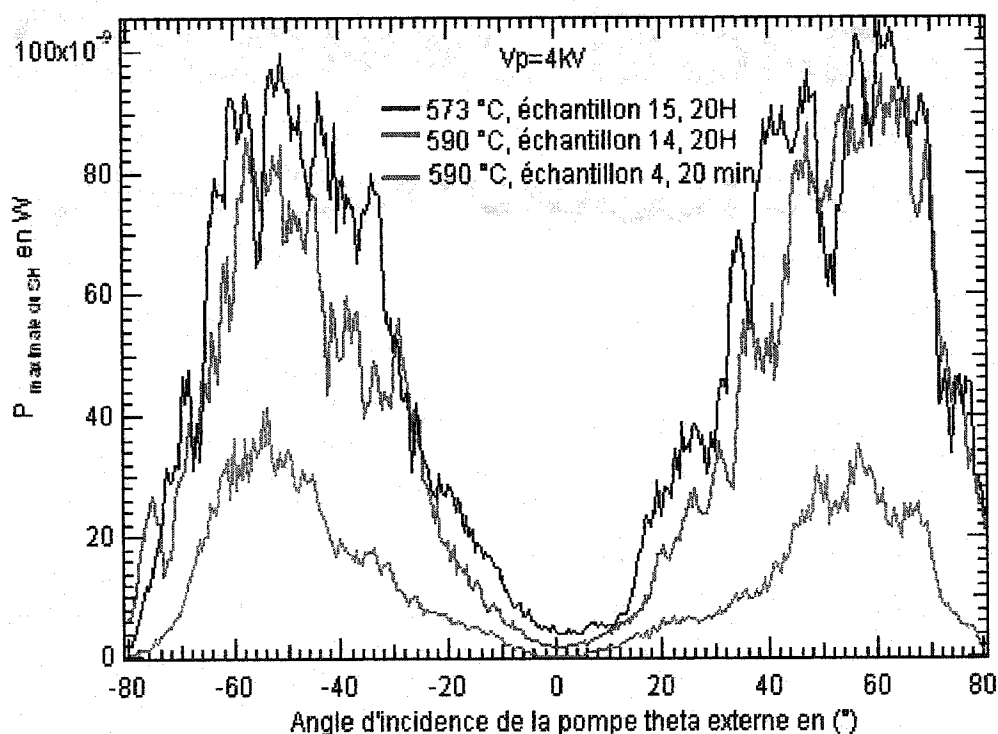


Figure IV.23. Comparaison entre poling court environ 20 minutes et poling long 20 heures dans la deuxième fenêtre de température : 590°C et 573°C, pour une tension constante de 4 kV. La puissance de la pompe est toujours de 200 mW.

La figure IV.23 démontre que dans la deuxième fenêtre de température à 573°C et 590°C pour la même tension l'amplitude du signal de second harmonique augmente lorsque la durée du poling augmente. Pour un temps 6 fois plus long, l'amplitude du signal est

triplée puisqu'on passe de 30 mW pour $T_p=20$ minutes à 90 mW pour $T_p=120$ minutes sur la courbe à 573°C . Par ailleurs, le poling à 573°C est légèrement favorisé par rapport au poling à 590°C .

Observation sur le signal de second harmonique à haute température

Les résultats de la caractérisation optique des 15 échantillons présentés plus haut démontre pour la première fois les points suivants :

1. Il existe un signal de second harmonique à haute température (plus de 500°C).
2. Le poling dans la deuxième et la troisième fenêtre de température optimale de poling induit un mécanisme qui génère un signal de second harmonique de plusieurs fois plus élevé que le signal produit par le poling dans la première fenêtre de température (voir figure IV.20).
3. Le signal produit par les échantillons polés autour de 700°C (troisième fenêtre de température) est plus élevé dans toutes nos expériences (voir figure IV.22)
4. Les figures IV.21 et IV.22 suggèrent que le signal de second harmonique à température constante dans la deuxième et la troisième fenêtre augmente lorsque la tension du poling augmente.
5. La figure IV.23 suggère qu'à température et tension constante, l'amplitude du signal de second harmonique augmente lorsque la durée du poling augmente.

Deux hypothèses pourraient expliquer l'amplitude plus élevée du signal de second harmonique dans la deuxième et la troisième fenêtre de température. Il est possible que portée à haute température dans les zones de transformations structurales, la réorganisation de la matrice qui s'opère à ces températures favorise l'orientation d'entités dipolaires dans l'échantillon. L'orientation d'un plus grand nombre d'entités dipolaires serait responsable de l'augmentation de l'amplitude du signal de second harmonique

observée. La vérification expérimentale de cette hypothèse peut se faire en comparant l'amplitude du signal de second harmonique générée par les deux états de polarisation S et P. Pour des raisons de symétrie, la présence d'une orientation dipolaire importante serait confirmée par un rapport de $\chi_P^{(2)}/\chi_S^{(2)}$ (soit $\chi_{33}^{(2)}/\chi_{31}^{(2)}$) différent de 3, avec $\chi_P^{(2)}$ la susceptibilité du deuxième ordre lorsque le faisceau de pompe est polarisé P et $\chi_S^{(2)}$ la susceptibilité de deuxième ordre lorsque le signal de pompe est polarisé S.

Une autre hypothèse pouvant expliquer la forte amplitude du signal de second harmonique à haute température peut être associée à un mécanisme de migration ionique. Il est possible qu'à plus haute température d'autres espèces ioniques migrent d'une manière plus importante. Une déplétion complète sur une plus petite largeur de déplétion à l'anode pourrait conduire à un signal de second harmonique plus important. Il est aussi possible que les effets d'orientations dipolaires soient combinés d'une manière plus efficace aux effets de la migration ionique pour produire un signal de second harmonique d'une plus grande amplitude. Dans tous les cas, une analyse approfondie des franges de Maker semble être nécessaire afin de comprendre la nature du ou des mécanismes responsables des effets observés.

Courants de poling

L'analyse des courbes de courants mesurés en fonction du temps lors du poling thermique peut fournir d'importantes informations. Pour tous les échantillons polés nous avons systématiquement mesuré le courant à la cathode de l'échantillon. La figure IV.24 présente deux mesures typiques effectuées lors du poling thermique.

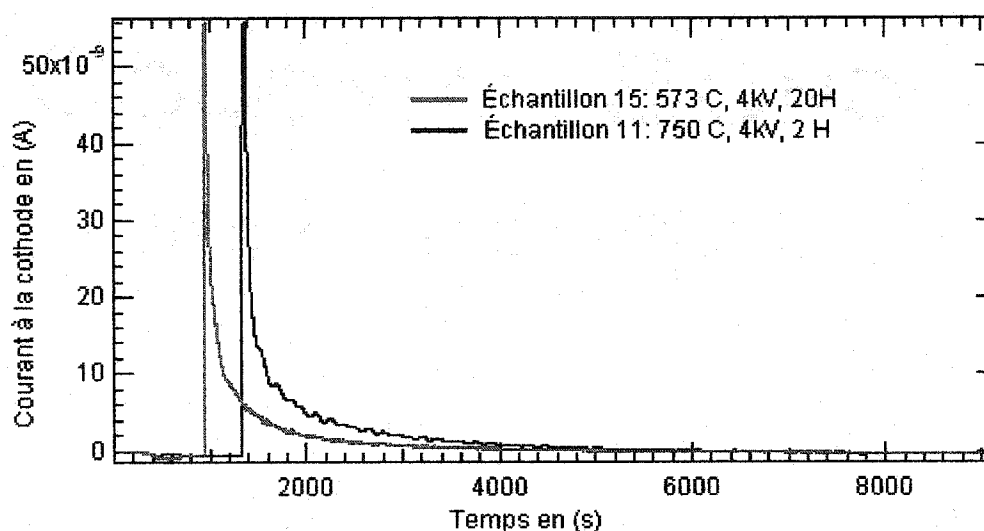


Figure IV.24. Courants de poling mesurés à la cathode des échantillons 11 et 15.

Bien que l'analyse des mesures de courant de polarisation soit très informative nous ne la ferons pas dans le cadre de ce travail qui se veut avant tout une recherche exploratoire. Toutes les courbes de courant de poling pour les échantillons utilisés lors de cette étude démontrent un comportement similaire. Le pic de courant correspond à l'application de la tension de poling à la température indiquée sur le graphique. Par la suite le signal décroît lentement à température constante. Des informations de nature qualitatives peuvent être extraites de ces courbes. En intégrant les courants mesurés lors du poling des échantillons caractérisés nous obtenons la charge totale qui a migré. La figure IV.25 représente la charge mesurée au cours du poling.

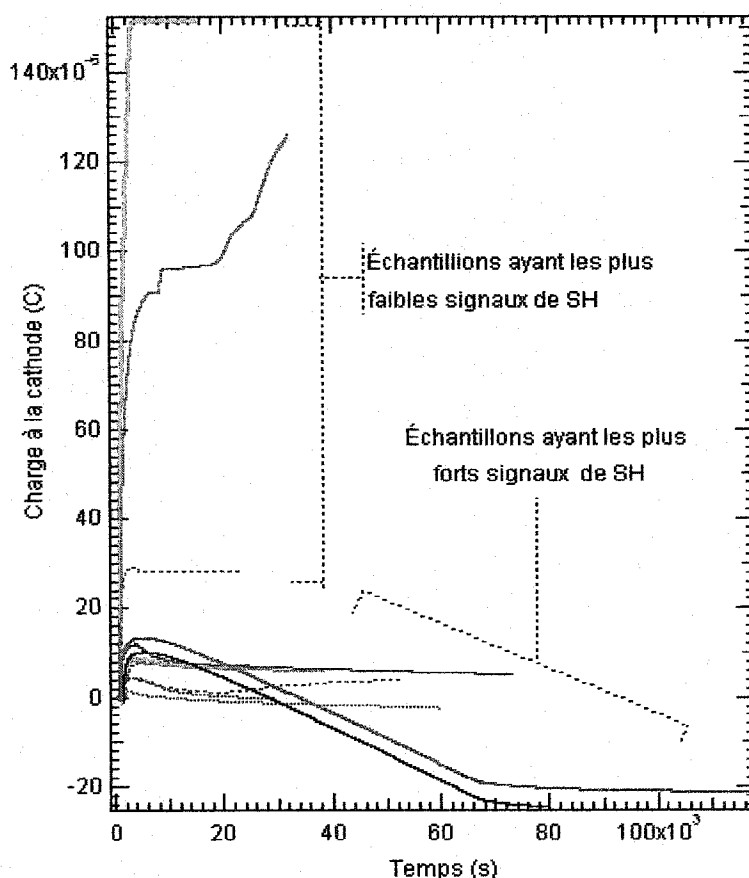


Figure IV.25. Charges mesurées lors du poling des échantillons étudiés (échantillons 1 à 15) obtenue en intégrant les courants de poling par rapport au temps. Notons que le symbole SH est pour second harmonique.

On distingue essentiellement deux groupes sur la figure IV.25. Les échantillons qui ont produit les plus forts signaux présentent un comportement similaire. La charge augmente jusqu'à environ $10 \mu\text{C}$ puis progressivement diminue. Pour des polings très long (20 heures) la charge devient négative (en rouge et en noire sur le graphique). Nous n'avons trouvé aucune explication satisfaisante à ce comportement.

Pour les échantillons qui n'ont produit aucun signal de second harmonique détectable ou très faible soit en dessous de 1nW , on constate que la charge totale augmente largement

au dessus de la charge maximale pouvant être accumulée dans l'échantillon soit $5,47 \mu\text{C}$. Ce résultat suggère une fois de plus l'importance de l'injection dans la création de la susceptibilité non-linéaire de second ordre dans l'échantillon.

Conclusion

Ce chapitre nous a permis de voir succinctement le modèle de migration de charges qui permet d'expliquer la création de la susceptibilité non-linéaire de second ordre dans la silice amorphe. Ce modèle démontre que le $\chi^{(2)}$ maximal qui peut être induit par le processus de migration de charges est limité à $0,6 \text{ pm/V}$. Jusqu'à aujourd'hui et aux meilleurs de nos connaissances aucun résultat n'a été publié permettant d'observer l'évolution du signal de second harmonique à des températures supérieures à 500°C . L'étude systématique réalisée avec la méthode de nettoyage de pics a permis de mettre en évidence l'existence de 3 fenêtres de températures optimales de poling :

Fenêtre 1 : 275°C à 395°C

Fenêtre 2 : 550°C à 615°C

Fenêtre 3 : 650°C à 800°C .

Nous avons ainsi démontré par expérience que le courant généré lors de la polarisation et mesuré à la cathode diminuait près des températures de transformation structurale de la silice. Nous avons formulé l'hypothèse d'une interaction possible entre la migration des espèces ioniques dans l'échantillon et l'injection de porteurs de charge à l'anode ou à la cathode de l'échantillon. Sous une telle hypothèse, la migration des espèces ioniques est favorisée proche des températures de transformation structurale de la silice. Cette migration engendre une distribution particulière du champ électrique à l'intérieur de

l'échantillon et aux interfaces électrodes échantillon. Cette interaction génère une diminution du courant d'injection. En dehors de ces fenêtres de température, la distribution ionique crée une distribution du champ électrique qui favorise l'injection. Il en résulte que le poling dans les zones de température où l'injection est minimisée permet soit de déplacer un plus grand nombre d'ions (une ou plusieurs espèces) sur une plus petite largeur de déplétion ou de créer l'orientation d'un plus grand nombre de dipôles qui permet la génération du fort signal de second harmonique observé.

Enfin nous avons démontré que le poling à haute température dans les deux dernières fenêtres de température que nous avons définies permet de générer un signal de second harmonique d'une amplitude de plusieurs fois plus grande que l'amplitude du signal produit à basse température soit autour de 300°C. A notre connaissance, c'est aussi la première fois que l'existence d'un fort signal de second harmonique est démontrée à haute température dans la silice amorphe.

CONCLUSION

Les travaux réalisés dans le cadre de ce mémoire ont permis de présenter des résultats inédits et fondamentaux pour la recherche de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 de grande amplitude dans la silice amorphe. Depuis la découverte de Österberg et Margulis [1] les valeurs maximales de $\chi^{(2)}$ rapportées sont de l'ordre de 1 pm/V. La recherche sur le poling thermique depuis les travaux de Myers [19] a non seulement démontré la grande efficacité de la méthode mais a surtout révélé qu'au delà de 350°C [15], [19], [27] le signal de second harmonique devenait quasiment indétectable. Godbout [28] fut parmi les premiers à suggérer que l'injection de porteurs de charges dans l'échantillon pourrait conduire à une diminution de l'amplitude du signal de second harmonique et donc potentiellement du $\chi^{(2)}$. Les études menées au *Laboratoire des fibres optiques de l'École Polytechnique de Montréal* depuis plusieurs années sur le sujet ont permis la formulation de nombreuses interrogations fondamentales et nécessaires à une meilleure compréhension du processus de création du $\chi^{(2)}$ dans la silice amorphe. Ces travaux ont conduit tout naturellement aux résultats que nous avons présentés dans ce travail de recherche.

La méthode de nettoyage de pics démontre que l'injection joue un rôle fondamental dans le poling thermique. Cette méthode a permis de déterminer pour la première fois sur des échantillons de type Suprasil trois fenêtres de températures optimales où le courant mesuré à la cathode diminue. Ces fenêtres de température se situent autour de 275°C, 573°C, 700°C. Elles correspondent à des zones de températures où les changements structuraux qui s'opèrent dans la matrice de la silice semblent favoriser la migration des espèces ioniques présents dans l'échantillon. Ce courant de déplacement de porteurs dans la matrice de l'échantillon fait chuter le champ électrique aux interfaces anodique et (ou) cathodique sous un seuil critique où l'injection de porteurs est minimisée. Cette

hypothèse pourrait expliquer la diminution de l'amplitude des pics de courant mesurée à la cathode. Cependant nous ne connaissons pas la manière ainsi que les détails de l'interaction entre les modifications structurales à haute température et le mécanisme qui favorise la migration ionique dans la matrice du verre. De la même manière, l'interaction entre la migration ionique dans la matrice de l'échantillon et l'injection de porteurs de charges aux interfaces reste aussi à définir.

Un autre résultat important obtenu réside dans la mise en évidence de l'existence d'un $\chi^{(2)}$ à haute température. Depuis la découverte de la création de la susceptibilité d'ordre deux dans la silice amorphe les résultats publiés dans la littérature par de nombreux chercheurs ont permis de bien caractériser le $\chi^{(2)}$ pour des températures maximales de 500°C et de développer les modèles qui aujourd'hui permettent d'expliquer la création du $\chi^{(2)}$ dans la structure amorphe. L'étude systématique que nous avons menée en polant différents échantillons de silice de type Suprasil à différentes températures dans les trois fenêtres optimales de poling à différentes tensions et à différentes durées de poling nous a permis de révéler l'existence d'un fort signal de second harmonique à haute température. Aux meilleurs de nos connaissances, c'est la première fois qu'un nombre de résultats expérimentaux relativement important prouve l'existence d'un signal de second harmonique à des températures de poling supérieures à 500°C. Sur certains échantillons, l'amplitude des signaux mesurés sur les échantillons polés dans la troisième fenêtre de température de poling sont de 20 à 25 fois plus importante que l'amplitude des signaux produits par les échantillons polés à basse température (première fenêtre de température) pour la même durée de poling et la même tension de poling sur le même type de verre (Suprasil).

Nous avons établi deux hypothèses pouvant expliquer la forte amplitude du signal de second harmonique observée à haute température. La première hypothèse s'appuie sur une migration plus importante des espèces ioniques sur une largeur de déplétion z_a plus

petite dans la zone active anodique. Cette configuration pourrait permettre la création de champs électriques plus élevés. Il est aussi possible que de l'orientation dipolaire soit favorisée à haute température (deuxième et troisième fenêtre de température) induisant un $\chi^{(2)}$ plus important. La présence d'un fort signal à incidence normale ($\theta=0^\circ$) peut être la signature de l'orientation d'entités dipolaires dans la matrice de l'échantillon. C'est là encore la première fois que nous observons un signal non nul à 0° sur des échantillons de silice amorphe. Enfin nous devons aussi envisager qu'une combinaison des deux mécanismes à savoir l'orientation dipolaire et la migration ionique puisse se réaliser d'une manière plus efficace à haute température.

Une analyse approfondie des franges de Maker sur les échantillons polés à haute température permettra potentiellement de déterminer la distribution du $\chi^{(2)}$ dans l'échantillon ainsi que la contribution de l'orientation dans la susceptibilité induite. Par ailleurs, le travail sur l'injection devra être approfondi afin de pouvoir relier la migration ionique et les modifications structurales de la silice. Une analyse SIMS pourrait permettre d'estimer l'étendue de la zone de déplétion anodique à haute température et de corréler les informations obtenues aux données qui seront obtenues des mesures optiques réalisées sur des échantillons polés dans la deuxième et la troisième fenêtre de température.

Nous ouvrons, par les résultats des travaux réalisés et présentés plus haut, la possibilité de générer dans la silice amorphe un $\chi^{(2)}$ qui pourrait atteindre plusieurs picomètres par volt. Ces travaux ouvrent la voie qui permettra potentiellement la mise au point de dispositifs actifs tout fibre et efficaces pour des applications technologiques.

REFERENCES

- [1] U. ÖSTERBERG et W. MARGULIS. Dye laser pumped by Nd:YAG laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber. *Opt. Lett.*, 11(8) : 516-518, 1986.
- [2] R. W. BOYD. *Nonlinear optics*. Academic Press, San Diego. CA, 1962.
- [3] R. H. STOLEN et H. W. K. TOM. Self-organised phase-matched harmonic generation in optical fibers, *Opt. Lett.*, 12 (8) : 585-587, 1987.
- [4] E. M. DIANOV, A. M. PROKHOROV, V. O. SOKOLOV et V. B. SULIMOV. Theory of photoinduced second-harmonic generation in optical fibers, *Sov. Phys.-JETP Lett.* 50 (1) : 13, 1989.
- [5] M. V. BERGOT, M. C. FARRIES, E. M. FERMANN, L. LI, L. J. POYNTZ-WRIGTH, P. ST. J. RUSSELL et A. SMITHSON. Generation of permanent optical induced second-order nonlinearities in optical fibers by poling. *Opt. Lett.*, 13 (7) : 592-594, 1998.
- [6] J. H. STATHIS. Selective generation of oriented defects in glasses : application to SiO₂. *Phys. Rev. Lett.*, 58 (14) : 1448-1451, 1987.
- [7] A. LE CALVEZ, E. FREYSZ et A. DUCASSE. Second harmonic field generated in reflection by an inhomogeneous nonlinear polarization. *Opt. Comm.*, 145 : 135-140, 1997.
- [8] G. H. FRISCHAT. *Ionic diffusion in oxide glasses*. Numéro 3/4 dans Diffusion and Defect Monograph Series. Trans Tech Publications, Bay Village, OH, 1975.
- [9] J. NISHII, K. FUKUMI, H. YAMANAKA, K. KAWAMURA, H. HOSONO et H. KAWAZOE. Photochemical reactions in GeO₂-SiO₂ glasses induced by ultraviolet irradiation : Comparison between Hg lamp and excimer laser. *Phys. Rev. B*, 52 (3) : 1661-1665, 1995.

- [10] T. TSAI et E. J. FRIEBELE. Kinetics of defects centers formation and photosensitivity in Ge-SiO₂ fibers of various composition. *OSA Technical Digest Series*, 17 : 101-103, Williamsburg, 1997.
- [11] H. HOSONO, H. KAWAZOE et J. NISHII. Defects formation in SiO₂ : GeO₂ glasses studied by irradiation with excimer laser light. *Phys. Rev. Rev. B*, 53 (3) : 1661-1665, 1996.
- [12] M. TAKAHASHI, T. FUJIWARA, T. KAWACHI et A. J. IKUSHIMA. Defect formation in GeO₂-SiO₂ glass by poling with ArF laser excitation, *Appl. Phys. Lett.*, 71 (8) : 1287-1289, 1997.
- [13] P. CORDIER, J. C. DOUKHAN, E. FERTEIN, P. BERNAGE, P. NIAY, J.F. BAYON et T. GEORGES. TEM characterization of structural changes in glass associated to Bragg grating inscription in a germanosilicate optical fibre perform. *Optics Comm.*, 111 : 269-275, 1994.
- [14] B. POUMELLE, P. NIAY, M. DOUAY et J.F. BAYON. The UV-induced index grating in Ge :SiO₂ preforms : additional CW experiments and the macroscopic origin of the change of index. *J. Phys. D, Applied Phys.*, 7 : 1-15, 1996.
- [15] Y. QUIQUEMPOIS. *Création et caractérisation d'une susceptibilité d'ordre deux dans les verres massifs et dans les fibres optiques à bases de silice*. Thèse, Université des sciences et technologies de Lille, 1999.
- [16] P. G. KAZANSKY et P. St. J. RUSSELL. High second-order nonlinearities induced in lead silicate glass by electron-beam irradiation. *Opt. Lett.*, 18 (9) : 693-695, 1993.
- [17] L. J. HENRI, B.V. McGRATH, T. G. ALLEY et J. KESTER. Optical nonlinearity in fused silica by proton implantation. *J. Opt. Soc. Am. B*, 13 (5) : 827-836, 1996.
- [18] N. MUKHERJEE, R. A. MYERS et S. R. J. BRUECK. Dynamics of second harmonic generation in fused silica. *JOSA B*, 11 (4) : 665-669, 1994.
- [19] R. A. MYERS, N. MUKHERJEE et S. R. J. BRUECK. Large second-order nonlinearity in poled fused silica. *Opt. Lett.*, 16 (22) : 1732-1743, 1991.

- [20] H. NASU, H. OKAMOTO, A. MITO, J. MATSUOKA et K. KAMIAYA. Influence of the OH content on second harmonic generation from electrically polarized SiO₂ glasses. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, Part 2, 3B : 406-407, 1993.
- [21] T. M. PROCTOR, P. M. SUTTON. Static space-charge distributions with a single mobile charge carrier. *Journal of Chem. Phys.* 30 (1) : 212-220, 1959.
- [22] P. G. KAZANSKY, L. DONG et P. St. J. RUSSELL. High second-order nonlinearities in poled silica fibers. *Opt. Lett.*, 19 (10) : 701-703, 1994.
- [23] S. R. ELLIOTT. *Physics of amorphous material*. Longman Scientific & Technical New York, 1990.
- [24] A. LE CALVEZ, E. FREYSZ et A. DUCASSE. Experimental and theoretical study of the origin of the second-order nonlinearities induced in thermally poled glasses. *Post deadline paper, Williamsburg*, 1997.
- [25] A. VON HIPPEL, E. P. GROSS, J. G. JELATIS et M. GELLER. Photocurrent, space-charge build-up, and field emissions in alkali halide crystals. *Phys. Rev.* 91 (3) : 568-579, 1953.
- [26] S. R. J. BRUECK, X-C. LONG et T. G. ALLEY. Second-order nonlinearities in poled fibers. *24th European Conference on Optical Communication. ECOC '98* 3, 1998.
- [27] N. GODBOUT. *Effets non-linéaires dans les verres de silice*. Thèse, École Polytechnique de Montréal, 2000.
- [28] T. G. ALLEY, S. R. J. BRUECK. Secondary ion mass spectrometry study of space-charge formation in thermally poled fused silica. *J. App. Phys.*, 86 : 1215, 1999.
- [29] A. K. VARSHNEYA. *Fundamentals of inorganic glasses*. Academic Press inc., 1991.
- [30] R. B. SOSMAN. *The phases of silica*. Rutgers University Press, New Jersey. 1970.

- [31] R. L. SUTHERLAND. *Handbook of nonlinear optics*. Marcel Dekker, 1996.
- [32] F. L. GALEENER, D. L. GRISCOM et M. J. WEBER. Defects in glasses. Numéro 61 dans *Materials Research Society symposia proceedings*. Materials Research Society, Pittsburgh, PN, 1986.
- [33] P. G. KANZANSKY, L. DONG et P. St. RUSSEL. Vacuum poling : an improved technique for effective thermal poling of silica and germanosilicate optical fibers. *Electron. Lett.* 30 (16) : 1345-1347, 1994.
- [34] J. C. MONTAGENS. *Le fluage thermo stimulé*. Thèse, Université Paul Sabatier, de Toulouse, 1977.
- [35] Y. QUIQUEMPOIS, N. GODBOUT et S. LACROIX. An improved model of charge migration during thermal poling in silica glasses : evidence of a voltage threshold. *Phys. Rev. A* 65 (4) : 043816/1-14, 2002.
- [36] P. D. MAKER, R. W. TERHUNE, M. NISENOFF et C. M. SAVAGE. Effect of dispersion and focusing on the production of optical harmonics. *Phys. Rev.* (8) 1 : 21-22, 1962.
- [37] S. ELLIOT. *The Physics and Chemistry of Solids*. John Wiley and Sons 1995.
- [38] N. F. MOTT et E. A. DAVIS. *Electronic processes in non-crystalline materials*. Second edition, 1980.
- [39] D. ADLER, H. FRITZSCHE et S. R. OVSHINSKY. *Physics of disordered materials*. Plenum Press, New York and London, 1983.
- [40] H. ABEN et C. GUILLEMET. *Photoelasticity of glass*. Springer-Verlag, 1992.

ANNEXE 1

Procédures de nettoyage des échantillons et des électrodes

Nous avons suivi la procédure suivante pour laver les échantillons et les électrodes.

Procédure A

- a. Bain d'acétone (5 min)
- b. Bain eau dé-ionisée (5 min)
- c. Bain de méthanol (5 min)
- d. Bain eau dé-ionisée (5 min)

L'analyse SIMS des surfaces nettoyées a révélé l'existence d'une légère contamination de carbone des surfaces. Nous avons donc opté pour la procédure de nettoyage B ci-dessous. Tous les échantillons utilisés et présentés dans ce mémoire ont été lavés suivant la procédure B. Notons aussi que le lavage des échantillons s'effectue dans un bain ultrasonique. Par le mot bain, il faut comprendre bain ultrasonique.

Procédure B

- a. Bain d'opti-clear (5 min)
- b. Bain d'acétone chaud (5 min)
- c. Bain de propanol chaud (5 min)
- d. Bain eau dé-ionisé (18 MégOhms) (chaud 24 h)
- e. Bain $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ (5min)
- f. Bain eau dé-ionisé (18 MégOhms) (chaud 24 h)
- g. Bain $\text{HNO}_3\text{-HCL}$ (5 min)
- h. Bain eau dé-ionisé (18 MégOhms) chaud 24 h